

SÉRIE A, N°  
N° D'ORDRE :

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**J.-L. ECK**

Agrégé des Sciences Physiques.

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SEMI-CONDUCTEURS  
LIQUIDES.

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 10 Juin 1944 devant la Commission d'examen

MM. REBOUL..... *Président.*

BOUHET ..... } *Examineurs.*

MOUSSERON ..... }

PARIS

MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1948



# FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER

Nom du candidat : **ECK.**

Prénom : **Jean-Louis.**

Date de la soutenance : 10 Juin 1944.

**ECK (Jean-Louis).** — Contribution à l'étude des semi-conducteurs liquides. Montpellier, Masson, 1948. In-8°, 50 p., 17 fig.

Thèse ès sciences, 1948. N°

**ECK (Jean-Louis).** — Contribution à l'étude des semi-conducteurs liquides. Montpellier, Masson, 1948. In-8°, 50 p., 17 fig.

Thèse ès sciences, 1948, N°

**ECK (Jean-Louis).** — Contribution à l'étude des semi-conducteurs liquides. Montpellier, Masson, 1948. In-8°, 50 p., 17 fig.

Thèse ès sciences, 1948. N°

**ECK (Jean-Louis).** — Contribution à l'étude des semi-conducteurs liquides. Montpellier, Masson, 1948. In-8°, 50 p., 17 fig.

Thèse ès sciences, 1948, N°

# FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER

Votre candidat : ECK

Prénoms : Jean-Louis

Date de la soutenance : 10 Juin 1944

ECK (Jean-Louis). — Contribution à l'étude des semi-conducteurs lipides. Thèse de doctorat, Montpellier, 1944. In-8°, 207 p., 17 fig.

ECK (Jean-Louis). — Contribution à l'étude des semi-conducteurs lipides. Thèse de doctorat, Montpellier, 1944. In-8°, 207 p., 17 fig.

ECK (Jean-Louis). — Contribution à l'étude des semi-conducteurs lipides. Thèse de doctorat, Montpellier, 1944. In-8°, 207 p., 17 fig.

ECK (Jean-Louis). — Contribution à l'étude des semi-conducteurs lipides. Thèse de doctorat, Montpellier, 1944. In-8°, 207 p., 17 fig.

SÉRIE A, N°

N° D'ORDRE :

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**J.-L. ECK**

Agrégé des Sciences Physiques.

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SEMI-CONDUCTEURS  
LIQUIDES.

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 10 Juin 1944 devant la Commission d'examen

|                 |                      |
|-----------------|----------------------|
| MM. REBOUL..... | <i>Président.</i>    |
| BOUHET .....    | } <i>Examineurs.</i> |
| MOUSSERON ..... |                      |

PARIS

MASSON ET C<sup>ie</sup>, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1948

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

---

*Doyen.* . . . M. P. MATHIAS, Professeur de Zoologie et Biologie générale.

MM.

*Professeurs honoraires* { E. FABRY, E. BATAILLON, E. JACQUES, J. PAVIL-  
LARD, J. CABANNES et E. CHATTON.

*Maîtres de Conférences honoraires* : MM. M. MOURGUES et L. MAURY.

MM.

|                        |              |                        |                        |
|------------------------|--------------|------------------------|------------------------|
| <i>Professeurs</i>     | {            | G. REBOUL. . . . .     | Physique.              |
|                        |              | E. TURRIÈRE . . . . .  | Mécanique rationnelle. |
|                        |              | P. HUMBERT . . . . .   | Mathématiques pures.   |
|                        |              | L. GAY . . . . .       | Chimie.                |
|                        |              | J. SOULA . . . . .     | Mathématiques.         |
|                        |              | E. CARRIÈRE . . . . .  | Chimie.                |
|                        |              | L. EMBERGER . . . . .  | Botanique.             |
|                        |              | CH. BOUHET . . . . .   | Physique.              |
|                        |              | M. MOUSSERON . . . . . | Chimie.                |
| P. CHATELAIN . . . . . | Minéralogie. |                        |                        |
|                        |              | DENIZOT. . . . .       | Géologie.              |

MM.

|                               |   |                           |                      |
|-------------------------------|---|---------------------------|----------------------|
| <i>Maîtres de Conférences</i> | { | P. TUZET (Mlle) . . . . . | Zoologie.            |
|                               |   | P. REMY . . . . .         | Chimie.              |
|                               |   | G. MALECOT . . . . .      | Mathématiques.       |
|                               |   | J. TROCHAIN . . . . .     | Botanique Coloniale. |

MM.

|                                       |            |
|---------------------------------------|------------|
| <i>Secrétaire.</i> . . . . .          | M. BOSCH.  |
| <i>Secrétaire honoraire</i> . . . . . | L. DUBOIS. |



A M. G. REBOUL

Membre correspondant de l'Institut,  
Professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier

*Hommage de respectueuse reconnaissance.*



# CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SEMI-CONDUCTEURS LIQUIDES

Par M. J.-L. ECK

Agrégé de l'Université.

**SOMMAIRE.** — La première partie de ce mémoire a trait à l'étude du régime variable, c'est-à-dire aux variations de l'intensité du courant en fonction du temps, dans un semi-conducteur liquide soumis à une différence de potentiel continue. Le tracé de la courbe courant-temps, ainsi que la détermination du maximum du courant d'inversion permettent de déterminer les mobilités des porteurs de charges, et de montrer qu'il s'agit de gros ions constitués d'assemblages de molécules. L'étude du rétablissement du courant après une interruption plus ou moins longue, met en évidence l'existence de charges d'espace au voisinage des électrodes ainsi que l'apparition spontanée d'ions au sein du liquide.

Une seconde partie est consacrée à l'étude du régime permanent, et des variations de l'intensité limite en fonction du temps. On y voit le rôle essentiel joué par les électrodes. L'étude des discontinuités de potentiel anodiques et cathodiques montre cependant que celles-ci ne permettent pas d'expliquer complètement les phénomènes observés.

## INTRODUCTION

Les recherches qui vont être décrites ont pour but de poursuivre et de compléter les travaux effectués par Lafond (1) et par Sambussy (2) sur les liquides semi-conducteurs. Mes expériences n'ont porté jusqu'ici que sur deux liquides : l'acétone et le nitrobenzène. C'est seulement sur ce dernier liquide que j'ai pu multiplier les expériences, car il m'a longtemps été impossible de me procurer de l'acétone suffisamment pure.

**Résumé des observations antérieures.** — Il résulte des observations faites par Lafond, Sambussy et de nombreux autres auteurs parmi lesquels on peut citer Koller (3), Warburg (4), Schweilder (5), Jaffé (6), Carvallo (7) que les semi-conducteurs liquides se compor-

tent comme les semi-conducteurs solides étudiés particulièrement par MM. Reboul (8), Bodin (9) et Déchène (10).

Si l'on établit une différence de potentiel continue entre deux électrodes immergées dans le liquide, on constate que l'intensité du courant décroît avec le temps. Elle tend vers une valeur limite qui peut être atteinte au bout de quelques heures ou de quelques jours. D'autre part, une discontinuité de potentiel se produit en général au contact des électrodes. Elle atteint une valeur constante lorsque l'intensité du courant reste elle-même fixe. Pour un liquide déterminé la différence de potentiel dépend de la nature des électrodes et du champ électrique appliqué.

Ajoutons que si l'on inverse le sens du courant lorsque celui-ci possède sa valeur limite, la nouvelle intensité, d'abord égale à l'intensité limite antérieure, se met à croître, passe par un maximum pour revenir à une valeur très voisine de celle qu'on observait avant l'inversion ou au début de celle-ci.

Enfin, si l'on a coupé le courant une fois l'intensité limite atteinte et si on le rétablit pendant quelques instants à intervalles réguliers, on constate que l'intensité instantanée ainsi mesurée augmente d'abord rapidement pour venir se fixer au bout de quelques jours à une valeur constante. Cette nouvelle intensité est inférieure ou égale à celle qui correspond au premier établissement du courant.

Ces divers phénomènes ont été observés dans la plupart des cas. Mais les divergences apparaissent entre les auteurs lorsqu'il s'agit d'étudier la variation de l'intensité limite du courant en fonction de la tension appliquée. Cette intensité limite étant, comme nous l'avons vu, l'intensité constante observée au bout d'un temps suffisamment long.

En résumé les résultats se présentent de la façon suivante : pour J.-J. Thomson et Newall (11), Neccari (12), ainsi que dans les expériences de Carvallo sur l'alcool méthylique, le liquide suit la loi d'Ohm ; l'intensité limite est proportionnelle à la tension appliquée entre les électrodes. C'est également à cette conclusion qu'arrive Sambussy en ce qui concerne l'acétone.

D'autres auteurs observent un courant limite dont l'intensité est pratiquement indépendante de la tension appliquée. C'est le cas de Jaffé dans ses expériences sur l'hexane et de Carvallo étudiant l'anhydride sulfureux liquide. Les semi-conducteurs liquides pourraient alors être assimilés à des gaz ionisés et leurs conductibilités obéiraient aux mêmes lois que ceux-ci, tandis que dans le premier cas les liquides se comportent comme des électrolytes.

Entre ces deux extrêmes, nous trouvons des aspects intermédiaires où l'intensité limite croît avec la tension appliquée, mais moins vite que celle-ci (expérience de Schweidler sur le toluène) ou plus rapi-

dement (travaux de Lafond sur l'acétone, l'hexane et le nitrobenzène).

Il faut également noter que dans la plupart des cas l'intensité limite n'est pas, à tension égale, inversement proportionnelle à la distance des électrodes. C'est ce qu'ont montré Lafond avec le nitrobenzène et Sambussy avec l'éther.

On voit la diversité des résultats obtenus. Si ces différences tenaient à la nature des corps utilisés, on pourrait dresser un classement des semi-conducteurs liquides, les uns pouvant être assimilés à des gaz ionisés très condensés, les autres à des électrolytes peu conducteurs mais suivant la loi d'Ohm. Or, des auteurs différents opérant sur le même liquide, Sambussy et Lafond sur l'acétone, Jaffé et Lafond sur l'hexane, par exemple, obtiennent des résultats contradictoires ; ce qui tient sans doute, comme nous le verrons, à ce qu'ils ont opéré dans des conditions expérimentales différentes.

**But et plan de ce mémoire.** — En bornant mes recherches à deux liquides seulement, l'acétone et le nitrobenzène, je me suis proposé de déterminer quelle était la nature de leur conductibilité électrique. Les résultats des expériences m'ont conduit à émettre certaines hypothèses susceptibles d'expliquer la plupart des anomalies présentées par ces semi-conducteurs, et de rendre compte de leur caractère particulier qui les rapproche tantôt des électrolytes, tantôt des gaz ionisés.

Je commencerai par exposer ces hypothèses, quitte à les vérifier et à les compléter au cours de l'étude expérimentale des phénomènes. Cette étude expérimentale se divisera en deux parties.

1<sup>o</sup> *Etude du régime variable*, c'est-à-dire des variations de l'intensité du courant en fonction du temps, soit lorsqu'on applique la tension pour la première fois, soit lorsqu'on inverse le courant, soit encore lorsqu'on le rétablit après une interruption de longue durée. Cette étude a déjà été entreprise, en particulier par Lafond. Je m'appliquerai dans ce travail, à établir quelques relations quantitatives permettant de mieux comprendre le mécanisme du passage du courant.

2<sup>o</sup> *Etude du régime permanent*. — Je rechercherai successivement l'influence de divers facteurs sur l'intensité limite : tension appliquée, distance des électrodes, nature de ces électrodes. Cette partie comportera également l'étude des chutes de tension au voisinage de ces électrodes.

J'ai effectué ce travail à la Faculté des Sciences de Montpellier, sous la direction de M. le Professeur Reboul, auquel je tiens à témoigner ici ma vive gratitude pour l'intérêt qu'il a pris à mes recherches, ainsi que pour les précieux conseils et les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer.

**Dispositifs expérimentaux.** — Les liquides étudiés étaient disposés dans des cuves parallépipédiques en verre ou en paraffine de section uniforme, d'environ  $15 \text{ cm}^2$ , et de longueur variant entre 3 mm. et 9,6 cm. La faible conductibilité du verre est négligeable devant celle de l'acétone et du nitrobenzène.

Les électrodes étaient supportées par un couvercle en paraffine portant également des électrodes sondes *ss* constituées par des fils de platine ou de nickel, ce qui permettait d'étudier la distribution des potentiels le long de la colonne de liquide (fig. 1).

Les électrodes d'amenée de courant, de section égale à celle de la cuve étaient disposées tout contre les parois intérieures de celles-ci. A cet effet, je les maintenais au moyen de cales de paraffine, ou les plaçais dans des rainures creusées dans la cuve. A chaque distance d'électrodes correspondait une cuve déterminée, car il est indispensable de délimiter exactement la portion de liquide soumise au champ.

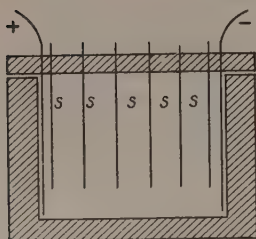


Fig. 1.

Toutes les expériences et manipulations de liquide avaient lieu dans l'obscurité. La plupart des mesures ont été effectuées à la température ordinaire; cependant quelques-unes ont été exécutées en thermostat à  $30^\circ$ .

L'acétone et le nitrobenzène étant relativement conducteurs, les mesures d'intensité peuvent être faites au moyen d'un simple galvanomètre à cadre mobile. J'ai opéré sous des différences de potentiel variant de quelques volts, à 2 000 volts, fournies par des batteries d'accumulateurs.

Ces différences de potentiel appliquées, ainsi que celles existant entre électrodes sondes étaient mesurées, soit avec un électromètre Blondlot-Curie, dont la sensibilité était suffisante pour déceler une variation de 5 volts, soit avec un voltmètre électrostatique Chauvin et Arnoux, sensible également à 5 volts entre 200 et 800 volts, soit encore avec un voltmètre électrostatique multicellulaire dont la sensibilité atteignait un demi-volt entre 150 et 200 volts.

Les expériences sont très longues. Il faut compter une centaine d'heures et souvent davantage pour obtenir le régime permanent. Toute modification de tension appliquée est suivie d'une nouvelle phase de régime variable de durée à peu près équivalente. Lorsqu'on veut étudier, par exemple, les variations de l'intensité limite en fonction de la tension appliquée, l'établissement d'une courbe comportant une dizaine de points exige en moyenne six semaines à deux mois.

## Hypothèses relatives à la nature de la conductibilité des semi-conducteurs liquides.

**Influence des impuretés.** — Les caractères particuliers de cette conductibilité ont souvent été, partiellement ou totalement, attribués à la présence d'impuretés dans le liquide et en particulier d'humidité. Rappelons à ce sujet l'hypothèse émise par Warburg. Pour cet auteur les impuretés constituent un électrolyte dissous. Au fur et à mesure que les ions correspondants se déposent sur les électrodes, la conductibilité du liquide diminue.

Si le solvant n'a pas de conductibilité propre, le courant doit tendre vers zéro. Si le solvant possède une conductibilité propre, celle-ci doit nécessairement devenir prépondérante après une durée d'action assez longue du courant. La période de régime variable serait donc en somme une période d'épuration du semi-conducteur. Seule l'étude du régime limite pourrait nous renseigner sur la véritable nature de la conductibilité.

Or, cette étude est, comme nous l'avons vu, assez décevante. Remarquons tout d'abord, qu'aucun auteur n'a pu réduire à zéro le courant limite quelle que soit la pureté des échantillons utilisés. Et le même liquide se comportera suivant les conditions expérimentales tantôt comme un électrolyte, tantôt comme un gaz ionisé. Comme ces divers aspects pourront se manifester sur des échantillons identiques, il semble difficile d'attribuer uniquement la conductibilité résiduelle à la présence d'impuretés que n'aurait pu faire disparaître un passage prolongé du courant.

L'hypothèse d'une purification électrique du semi-conducteur est elle-même discutable. Il est certain que cette épuration se produira, mais elle ne peut expliquer complètement les phénomènes, en particulier l'augmentation de conductibilité qui se manifeste lorsqu'on supprime le courant. Les produits de décomposition des impuretés peuvent évidemment diffuser dans le liquide, en l'absence de courant. Mais cette augmentation progressive de conductibilité se produit même lorsqu'on change les électrodes aussitôt après passage du courant.

D'autres faits peuvent être cités : Lafond (1) ajoutant à son nitrobenzène une goutte d'acide azotique fumant préalablement dilué dans 10 cm<sup>3</sup> d'eau, obtient un accroissement brutal de l'intensité du courant; mais celle-ci reste constante par la suite; aucune épuration électrique ne se produit.

J'ai constaté, par ailleurs, que l'acétone ordinaire se comporte généralement comme un électrolyte. La phase de régime variable n'apparaît pas, ou peut s'expliquer uniquement par des phénomènes de polarisation. Il faut faire subir au liquide plusieurs distillations

ou utiliser l'acétone purifiée au bisulfite pour observer les caractères d'un semi-conducteur.

En définitive, les propriétés particulières au semi-conducteur, et particulièrement la décroissance de l'intensité du courant en fonction du temps ne se manifestent que lorsque le liquide est suffisamment purifié. Toute addition systématique d'impuretés risque d'atténuer ces phénomènes et de rapprocher le semi-conducteur d'un électrolyte. L'hypothèse de l'épuration électrique est donc insuffisante.

**Hypothèses proposées.** — Les expériences qui vont être décrites dans ce mémoire m'ont conduit à supposer qu'il existait dans le semi-conducteur liquide, acétone ou nitrobenzène, de gros ions analogues à ceux dont on constate parfois la présence dans les gaz. Ces gros ions formés sans doute d'assemblages de plusieurs molécules sont caractérisés par leur très faible mobilité souvent inférieure au micron par seconde dans un champ de un volt-centimètre. Nous verrons comment ces mobilités ont pu être déterminées. Elles sont sensiblement les mêmes pour les ions positifs et négatifs.

En admettant cette hypothèse, la conductibilité propre du liquide serait due à la présence de ces gros ions. On conçoit dès lors qu'elle puisse rappeler par certains côtés la conductibilité des gaz ionisés. Elle s'en distinguera cependant par le fait que les ions sont ici très lents, plus lents même que ceux qu'on observe dans les dissociations électrolytiques. Et ceci nous explique pourquoi le semi-conducteur se rapprochera soit des gaz, soit des électrolytes, suivant les conditions expérimentales.

Si le liquide était parfaitement pur, il ne se produirait aucune réaction aux électrodes, puisque les ions que nous observons ne sont pas des produits de dissociation, mais au contraire des groupements de molécules. Effectivement ces réactions aux électrodes sont très limitées. Cependant il semble à peu près impossible de purifier complètement le liquide, soit au moyen de distillations successives, soit grâce à un passage prolongé du courant. Il reste toujours des traces d'humidité décelables par l'apparition d'une force contre électromotrice de polarisation voisine du volt <sup>(1)</sup>. Imaginons tout d'abord que les ions  $H^+$  et  $OH^-$  correspondants soient en très petit nombre ; ils peuvent venir se fixer sur les gros ions déjà formés ou fournir

(1) Sambussy a montré que pour l'acétone et le nitrobenzène cette force contre électromotrice était la même que celle que l'on observe en présence d'eau entre électrodes du même métal. Lafond n'avait pu mettre en évidence le courant de dépolarisation correspondant. Personnellement je l'ai toujours observé, sauf dans quelques rares expériences où le liquide avait préalablement soumis au champ pendant plusieurs centaines d'heures.

une charge positive ou négative à des assemblages de molécules primitivement neutres.

On remarquera cependant que les hydrogènes, ou oxhydriles ne seront pas nécessairement éliminés après décharge sur les électrodes, car ils pourront rester fixés sur les grosses molécules qui les avaient captés. Aussi l'épuration électrique sera-t-elle limitée.

Supposons maintenant qu'il existe dans le liquide un grand nombre d'ions  $H^+$  et  $OH^-$  ou d'autres provenant d'impuretés diverses. La conductibilité sera due surtout à l'existence de ces ions qui ne pourront tous venir se fixer sur les gros ions préexistants. Les propriétés du semi-conducteur seront masquées par l'effet des impuretés. C'est bien ce qu'on observe effectivement.

Nous verrons comment l'étude expérimentale de la conductibilité de l'acétone et du nitrobenzène permet de justifier les hypothèses qui viennent d'être faites. Il nous faudra donc vérifier l'existence de gros ions et essayer de nous faire une idée de leurs dimensions possibles.

## PREMIÈRE PARTIE

### ÉTUDE DU RÉGIME VARIABLE

#### CHAPITRE PREMIER

#### Variations de l'intensité du courant en fonction du temps.

##### I. — CARACTÈRES DE CETTE VARIATION.

##### RAPPEL D'EXPÉRIENCES ANTÉRIEURES

L'étude de la variation de l'intensité du courant en fonction du temps a été entreprise par Lafond, puis reprise par Sambussy. Lafond a montré que la courbe  $i = f(t)$  avait une allure exponentielle et que l'on pouvait écrire, comme l'a proposé M. Reboul pour les semi-conducteurs solides,

$$i - i_{\infty} = (i_0 - i_{\infty})e^{-kt} \quad (I)$$

en appelant  $i$  l'intensité instantanée,  $i_0$  l'intensité initiale, et  $i_{\infty}$  l'intensité limite.

La courbe  $\log(i - i_{\infty}) = f(t)$  doit donc être une droite. C'est effectivement ce que constatait Lafond en utilisant une cuve munie d'électrodes distantes de 11 cm. et remplie d'acétone, de nitro-

benzène, d'hexane ou de toluène. En diminuant la distance des électrodes, Lafond observait que la courbe n'était plus linéaire et présentait une convexité accusée vers le bas. C'est également ce que remarquait Sambussy avec une distance d'électrodes de 5 cm.

En faisant varier systématiquement la distance des électrodes, je suis arrivé aux mêmes conclusions. La loi indiquée par Lafond n'est bien suivie que si les électrodes sont éloignées, distantes par exemple d'une dizaine de centimètres. Si la cuve est de longueur inférieure, la convexité de la courbe s'accuse, sauf pour des champs appliqués relativement faibles, de l'ordre de quelques volts par centimètre.

Je conserverai néanmoins la représentation logarithmique pour le tracé des courbes, car elle rend mieux compte de l'allure des phénomènes et permet plus facilement de comparer les divers résultats expérimentaux. D'autre part, la relation (I) peut être établie théoriquement et son application nous permettra de déterminer la somme des mobilités des ions positifs et négatifs.

## II. — CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES

Pour établir la relation (I), Lafond admettait l'existence d'une force électromotrice antagoniste qui se créait au sein du liquide. Cette force électromotrice pouvait être évaluée en comparant les expériences faites avec deux tensions appliquées différentes. Lafond vérifiait d'autre part les résultats en mesurant les chutes de tension anodique et cathodique dont la somme fournissait précisément la valeur de la force électromotrice antagoniste. Mais ces chutes de tension sont parfois négligeables alors que l'intensité limite est inférieure au dixième de l'intensité initiale. On ne peut donc admettre que la résistance ohmique du liquide reste constante et l'hypothèse de Lafond demeure insuffisante.

Cependant la relation (I) conserve suffisamment d'intérêt pour qu'on puisse chercher à la retrouver en partant de considérations différentes.

**Application des hypothèses générales (1).** — Pour essayer d'expliquer qualitativement et quantitativement les phénomènes, nous allons utiliser les hypothèses générales énoncées au début de cette

(1) Les hypothèses que j'ai émises et les calculs qui en découlent présentent quelques analogies avec l'étude théorique faite par Gemant en 1940 (14) — cf. *Physical Review*, 1940, 58, 904 — étude qui lui permet également de calculer la mobilité des ions dans les huiles isolantes. A l'époque où j'ai effectué ce travail (1944) je n'avais pas eu connaissance des travaux de Gemant, car les périodiques américains ne nous parvenaient plus par suite de la guerre (Note de l'auteur).

étude. Admettons que le semi-conducteur se comporte comme un gaz ionisé très condensé dans lequel peuvent se déplacer des ions animés de très faible vitesse.

Si les vitesses sont faibles, le nombre d'ions qui se forment par seconde est également très faible, inférieur en général au nombre d'ions emportés par le courant. Dans un électrolyte au contraire, même faiblement ionisé, on peut admettre que, quelle que soit l'intensité du courant il y a toujours compensation entre les ions formés et ceux qu'entraîne le courant. C'est en somme ici que réside la différence entre le semi-conducteur liquide et l'électrolyte, tandis que c'est surtout la vitesse des ions qui permet, comme nous l'avons vu, de faire une distinction entre semi-conducteur et gaz.

Considérons d'abord le liquide en l'absence de tout champ électrique. Nous pouvons supposer qu'il s'y trouve  $n_0$  paires d'ions positifs et négatifs dans un volume de  $1 \text{ cm}^3$ . Ces ions auront été créés par un agent ionisant produisant  $p$  paires d'ions par seconde dans le volume unité. Comme dans le cas des gaz, le nombre d'ions ainsi obtenus n'augmente pas indéfiniment car une partie d'entre eux se recombinaient. Lorsque l'équilibre est atteint et qu'il subsiste  $n_0$  paires d'ions par centimètre cube tous ceux qui se forment en surplus doivent se recombinaient.

Soumettons maintenant le semi-conducteur à l'action d'un champ électrique. Les ions vont être entraînés vers les électrodes. Le courant devrait tendre vers zéro s'il ne s'en formait pas de nouveaux. Puisque le courant limite n'est pas nul nous pouvons admettre qu'une partie des  $p$  ions formés par centimètre cube et par unité de temps échappe à la recombinaison. Tout se passe comme s'il apparaissait sous l'influence du champ  $m$  paires d'ions par seconde dans le volume considéré. A ce phénomène s'ajoutera vraisemblablement une diffusion des charges électriques due à l'accumulation de ces charges au voisinage des électrodes. L'équilibre ne sera possible que lorsque le nombre d'ions entraînés par le courant sera exactement compensé par ceux qui sont ainsi créés ou diffusés. A ce moment l'intensité du courant prendra une valeur déterminée  $i_\infty$  correspondant à cet équilibre. On conçoit qu'il puisse exister un état de régime variable caractérisé par une décroissance de l'intensité du courant, tant que le nombre d'ions emportés par le courant sera supérieur à la concentration d'équilibre.

Cette phase n'existe pas, nous l'avons vu, dans le cas des électrolytes. Elle ne se produit pas non plus pour un gaz soumis à un champ faible car alors on peut admettre que la concentration des ions reste également constante. Et si le gaz est soumis à un champ intense, toute recombinaison disparaît, tous les ions formés atteignent les électrodes.

Essayons, maintenant, de donner une interprétation quantitative

des phénomènes présentés par le semi-conducteur liquide. Nous venons de justifier l'existence du régime variable; voyons s'il est possible de prévoir la loi de décroissance de l'intensité en fonction du temps.

a) *Expression de l'intensité initiale.* — Nous pouvons reprendre le calcul classique relatif au transport des ions liquides ou gazeux. L'intensité du courant sera donnée par l'expression :

$$I = nq(v_1 + v_2)S$$

où  $q$  représente la charge d'un ion,  $S$  la section de la cuve,  $v_1$  et  $v_2$  les vitesses des ions positifs et négatifs et  $n$  le nombre de paires d'ions par centimètre cube de liquide à l'instant considéré.

Si l'on fait intervenir les mobilités  $k_1$  et  $k_2$  définies par  $v_1 = k_1 E$  et  $v_2 = k_2 E$  en appelant  $E$  le champ électrique appliqué on peut écrire :

$$I = nq(v_1 + v_2)S = nq(k_1 + k_2)ES \quad (2).$$

A l'instant initial où l'on applique le champ  $n$  est égal à  $n_0$ , nombre de paires d'ions préexistant dans le liquide. L'intensité initiale est donc :

$$I_0 = n_0 q(k_1 + k_2)ES.$$

Comme  $n_0$ ,  $q$ ,  $k_1$ ,  $k_2$  et  $S$  sont des constantes, l'intensité initiale doit être proportionnelle au champ. Cette relation est sensiblement vérifiée pour un même échantillon; les écarts observés peuvent être attribués aux conditions expérimentales.

b) *Etude du mouvement des charges électriques en régime variable.* — Une fois le champ électrique appliqué, la concentration des ions ne va pas rester constante. Elle va diminuer

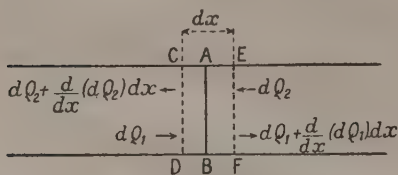


Fig. 2.

en fonction du temps jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. D'autre part elle variera à un instant donné, d'un point à l'autre du liquide, par suite de la création possible de charges spatiales au sein du semi-conducteur. Nous verrons plus tard que ces charges spatiales apparaissent au voisinage des électrodes et même à une certaine distance de celles-ci.

Considérons une surface plane  $AB$  (fig. 2) de section  $S$  située à l'intérieur de la colonne liquide. Les concentrations  $n_1$  et  $n_2$  des ions positifs et négatifs au voisinage de  $AB$  sont en général différentes.

L'intensité du courant qui traverse  $AB$  à l'instant  $t$  est alors :

$$I = n_1 q v_1 S + n_2 q v_2 S. \quad (II)$$

A l'instant  $t + dt$  cette intensité sera :

$$I + dI = (n_1 + dn_1)qv_1S + (n_2 + dn_2)qv_2S.$$

D'où :

$$dI = (dn_1v_1 + dn_2v_2)qS. \quad (III)$$

Evaluons  $dn_1$  et  $dn_2$ . Considérons pour cela une tranche d'épaisseur  $dx$  limitée par les plans CD et EF et comprenant la surface AB à l'intérieur.

Pendant le temps  $dt$  il entre à travers la surface CD sous l'influence du champ et de la diffusion une quantité d'électricité  $\frac{dQ_1}{dt} dt$ . Il en sort par la surface EF :

$$\frac{dQ_1}{dt} + \frac{d}{dx} \frac{dQ_1}{dt} dt dx.$$

La tranche CDEF perd donc une charge électrique :

$$- \frac{d}{dx} \frac{dQ_1}{dt} dt dx = - \frac{\partial^2 Q_1}{\partial x \partial t} dx dt.$$

Mais il apparaît en même temps  $m$  ions positifs par unité de volume et par seconde, soit pour la tranche pendant le temps  $dt$  une quantité d'électricité  $mqSdxdt$ .

La variation de charge électrique positive subie par la tranche CDEF sera :

$$- \frac{\partial^2 Q_1}{\partial x \partial t} dx dt + mqSdxdt.$$

La variation  $dn_1$  de concentration s'obtiendra en divisant cette expression par le produit  $qSdx$  de la charge d'un ion par le volume de la tranche. D'où :

$$dn_1 = - \frac{\partial^2 Q_1}{\partial x \partial t} \cdot \frac{1}{qS} dt + mdt.$$

Un raisonnement analogue permet d'écrire :

$$dn_2 = - \frac{\partial^2 Q_2}{\partial x \partial t} \cdot \frac{1}{qS} dt + mdt$$

en appelant  $dQ_2$  la charge négative traversant la surface EF pendant le temps  $dt$ .

Nous obtiendrons donc en portant dans l'équation (III) :

$$\frac{dI}{dt} = - \left( v_1 \frac{\partial^2 Q_1}{\partial x \partial t} + v_2 \frac{\partial^2 Q_2}{\partial x \partial t} \right) + m(v_1 + v_2)qS. \quad (IV)$$

Cette équation sera vraie en grandeur et en signe à condition de compter  $x$  positivement à partir de l'anode pour les charges positives et à partir de la cathode pour les charges négatives.

On voit qu'il est indispensable pour connaître la valeur de  $I$  en

fonction du temps, de déterminer à chaque instant, et en chaque point de la colonne liquide, la répartition des charges positives et négatives. Il sera donc difficile de trouver une solution générale de l'équation (IV). Nous pouvons cependant l'utiliser dans quelques cas particuliers intéressants.

Supposons, tout d'abord que la concentration des charges reste uniforme pendant toute la phase du régime variable.

Nous pourrions alors écrire :

$$\frac{\partial^2 Q_1}{\partial x \partial t} = \frac{d}{dt} \frac{\partial Q_1}{\partial x} \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 Q_2}{\partial x \partial t} = \frac{d}{dt} \frac{\partial Q_2}{\partial x}.$$

Mais  $\frac{\partial Q_1}{\partial x}$  est alors égal à  $\frac{Q_1}{l}$  en appelant  $Q_1$  la charge positive totale et  $l$  la longueur de la cuve.

D'autre part,  $\frac{\partial Q_2}{\partial x} = \frac{Q_2}{l}$  en appelant  $Q_2$  la charge négative totale.

Pour que la cuve reste électriquement neutre, il faut que :

$$Q_1 = Q_2 = Q.$$

Nous aurons alors :

$$\frac{\partial^2 Q_1}{\partial x \partial t} = \frac{\partial^2 Q_2}{\partial x \partial t} = \frac{d}{dt} \frac{Q}{l} = \frac{1}{l} \frac{dQ}{dt} = \frac{I}{l}.$$

L'équation (IV) se réduit alors à :

$$\frac{dI}{dt} = -(v_1 + v_2) \frac{I}{l} + m(v_1 + v_2)qS$$

ou :

$$\frac{dI}{dt} + I \frac{v}{l} = mvqS. \quad (V)$$

L'intégration de cette équation différentielle conduit à l'expression (I) :

$$I - I_\infty = (I_0 - I_\infty)e^{-Kt}.$$

En posant :

$$I_\infty = mqSl \quad \text{et} \quad K = \frac{v}{l} = \frac{v_1 + v_2}{l},$$

on retrouve ainsi l'équation établie par Lafond.

Il convient cependant de faire quelques remarques.

1° Le calcul suppose que la concentration reste uniforme pendant toute la phase de régime variable. Ceci est certainement inexact à cause de la formation de charges spatiales au voisinage des électrodes et de l'apparition possible de discontinuités de potentiel. Nous verrons que la véritable valeur de l'intensité-limite peut être supérieure à  $mqSl$ . Mais à vrai dire, cette intensité-limite est toujours une faible fraction de  $I_0$ , 1/10 ou même moins. Une erreur sur  $I_\infty$  ne

produira d'effet notable que lorsque l'intensité instantanée se rapprochera de sa valeur-limite.

2° Les vitesses  $v_1$  et  $v_2$  dépendent du champ appliqué. Celui-ci peut varier d'un point à un autre du liquide, par suite de la formation de charges spatiales. L'expérience nous montrera que les variations du champ à l'intérieur du semi-conducteur sont toujours faibles, sinon négligeables, sauf au voisinage immédiat des électrodes. Le champ diminue d'autre part en un point donné en fonction du temps, par suite de la création progressive de discontinuités de potentiel aux électrodes, mais celles-ci sont souvent négligeables vis-à-vis de la tension appliquée, surtout lorsque cette dernière est faible.

Ces diverses raisons font que l'équation (I) n'est pas applicable en toute rigueur. C'est bien ce que vérifiera l'expérience. Cette équation ne rend bien compte des phénomènes que si le champ appliqué est faible, car alors les variations de concentration ont un effet peu marqué et les discontinuités de potentiel aux électrodes ne sont pas appréciables.

**Etude des phénomènes au début du passage du courant.** — On se trouve dans des conditions plus simples lorsqu'on vient d'appliquer la tension entre les électrodes. A ce moment la répartition des charges est uniforme si l'on prend un liquide qui n'a jamais été soumis au champ, ou que l'on a laissé en repos plusieurs jours s'il a déjà été traversé par le courant. D'autre part l'expérience montre qu'il n'existe pas alors de discontinuité de potentiel, celle-ci n'apparaissant que progressivement (1).

L'équation (I) est alors applicable. Nous pourrions l'écrire sous la forme :

$$L(I - I_{\infty}) = L(I_0 - I_{\infty}) - Kt.$$

$L$  désignant le logarithme népérien, avec  $K = \frac{v_1 + v_2}{l}$ .

Cette relation n'est vraie que pendant les premières secondes ou les premières minutes de l'expérience. La courbe réelle s'écartera ensuite plus ou moins de la droite théorique.

**Détermination de la somme des mobilités des ions positifs et négatifs (15).** — La remarque précédente nous permettra de calculer la somme des mobilités des ions positifs et négatifs. En effet, quelle

(1) Il arrive cependant que l'on observe des discontinuités de potentiel aux électrodes dès l'établissement du courant. Mais nous verrons qu'elles doivent très probablement être alors imputées à l'existence de couches intermédiaires entre le semi-conducteur et l'électrode.

que soit l'allure ultérieure des variations de  $I$ ,  $K$  représente le coefficient angulaire de la tangente à l'origine de la courbe :

$$L(I - I_{\infty}) = F(t).$$

On pourra donc écrire :

$$K = \frac{v_1 + v_2}{l} = \frac{L(I_0 - I_{\infty}) - L(I - I_{\infty})}{t}$$

à condition de faire ce calcul sur un temps très court, ou de déterminer graphiquement  $K$ .

D'où :

$$(k_1 + k_2)E = Kl \quad (\text{VI})$$

en appelant  $k_1$  et  $k_2$  les mobilités des ions positifs et négatifs et  $E$  le champ appliqué.

Soit encore en faisant intervenir la différence de potentiel  $V$  :

$$k_1 + k_2 = K \frac{l^2}{V} \quad (\text{VII})$$

On voit que l'étude de la courbe représentant  $I$  en fonction du temps permettra de déterminer la somme des mobilités des ions.

**Cas général.** — Il est difficile, en général, de prévoir la forme exacte de la courbe  $I = f(t)$  pendant toute la durée du régime variable. On peut cependant prévoir que la décroissance sera moins rapide que ne l'indique l'équation (I). En effet, des charges positives s'accumulent près de la cathode, des charges négatives près de l'anode. La diminution de concentration ionique au voisinage des électrodes est plus lente que si cette concentration restait uniforme au sein du liquide. Les termes  $\frac{d}{dt} \frac{\partial Q_1}{\partial x}$ ,  $\frac{d}{dt} \frac{\partial Q_2}{\partial x}$  sont plus petits que  $\frac{d}{dt} \frac{Q}{l}$ , valeur correspondant à une concentration uniforme. La décroissance du courant sera donc plus lente que ne le prévoit l'équation (I). C'est bien ce que l'on trouve expérimentalement.

Dans le cas des champs faibles pour lesquels l'équation (I) est toujours applicable, on peut admettre que la diffusion des charges est suffisante pour éviter toute accumulation sur les électrodes. Il n'en sera plus de même dans le cas général. On peut remarquer cependant, que, quel que soit le champ appliqué, la concentration des ions reste uniforme, sauf au voisinage immédiat des électrodes. On s'en rend compte par le fait que le champ, mesuré au moyen de sondes, ne s'écarte que rarement d'une valeur moyenne tout le long de la colonne liquide.

## III. — VÉRIFICATIONS EXPÉRIMENTALES.

MESURE DE LA SOMME DES MOBILITÉS DES IONS POSITIFS  
ET NÉGATIFS

Les équations (VI) ou (VII) permettent de déterminer la somme des mobilités des ions positifs et négatifs. Comme nous allons le voir, les résultats varient d'un échantillon à un autre et pour un même échantillon suivant les états antérieurs par lesquels il est passé. Mais de toute façon  $k_1 + k_2$  reste faible, de l'ordre du micron par seconde dans un champ de un volt par centimètre; ce qui permet de supposer que les ions doivent être assez gros.

Expériences faites sur le nitrobenzène. — *Echantillon n° 1.* — Lorsque le champ est faible, les courbes représentant  $\log(I - I_\infty)$  en fonction du temps sont bien des droites. D'autre part les mobilités  $k_1 + k_2$  étant constantes les coefficients angulaires  $K$  de ces droites sont bien proportionnels à  $V/l^2$  comme le montre l'équation (VII). Les résultats suivants en témoignent.

a) Distance d'électrodes 9,5 cm., tension appliquée 38,5 volts :

|                               |    |            |         |          |          |           |
|-------------------------------|----|------------|---------|----------|----------|-----------|
| Temps . . . . .               | 0  | 30 minutes | 1 heure | 2 heures | 3 heures | 96 heures |
| $I \times 10^{-6}$ amp. . . . | 11 | 10,7       | 10,4    | 9,4      | 8,65     | 3,13      |
| $\log. (i - i_\infty)$ . . .  |    | 0,88       | 0,86    | 0,80     | 0,74     |           |

L'intensité limite se fixe à 3,13 microampères.

b) Distance d'électrodes 2,5 cm., tension appliquée 11 volts :

|                               |      |           |            |          |           |
|-------------------------------|------|-----------|------------|----------|-----------|
| Temps . . . . .               | 0    | 8 minutes | 76 minutes | 4 heures | 48 heures |
| $I \times 10^{-6}$ amp. . . . | 6,5  | 6,3       | 4,5        | 2,03     | 1,24      |
| $\log. (i - i_\infty)$ . . .  | 0,74 | 0,705     | 0,513      | — 0,1    |           |

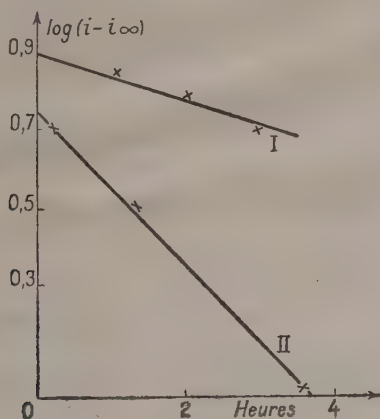


Fig. 3.

Les courbes représentatives sont bien pratiquement rectilignes, elles sont représentées sur la figure 3, courbes I et II.

Les coefficients angulaires  $K$  et  $K'$  déterminés graphiquement sont alors en prenant comme unité de temps la seconde :

$$K = 134 \cdot 10^{-7} \quad \text{et} \quad K' = 583 \cdot 10^{-7}.$$

D'où :  $\frac{K'}{K} = 4,34.$

On trouve d'autre part :  $\frac{\frac{V'}{l'^2}}{\frac{V}{l^2}} = 4,13.$

On peut considérer que ces deux rapports sont sensiblement égaux.

En utilisant la relation (VII) on trouve pour la somme des mobilités 0,72 et 0,76 microns-secondes par volt/centimètre.

**Déformation des courbes au fur et à mesure que le champ s'élève. —** Les courbes représentant  $\log(I - I_\infty)$  en fonction du temps s'écartent

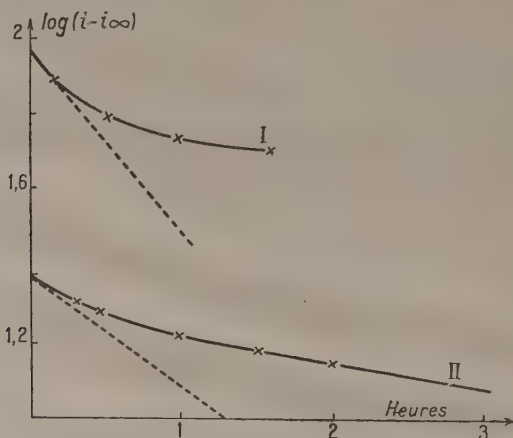


Fig. 4.

d'autant plus de la forme rectiligne que le champ est plus notable. L'équation  $\log(I - I_\infty) = \log(I_0 - I_\infty) - Kt$  ferait prévoir que l'équilibre est d'autant plus vite atteint que le champ est plus élevé puisque  $K$  est proportionnel au champ. L'expérience montre qu'entre électrodes du même métal ce temps est en réalité à peu près indépen-

dant du champ, à condition que le liquide n'ait jamais été utilisé, ou qu'il ait subi dans les divers cas des modifications identiques. De toute façon, on pourra toujours déterminer la somme  $k_1 + k_2$  des mobilités en déterminant le coefficient angulaire de la tangente à l'origine des courbes

Le tableau suivant résume les résultats obtenus sur deux échantillons différents de nitrobenzène.  $k_1 + k_2$  sont donnés en microns-secondes par volt/centimètre.

| Figure      | Distance<br>d'électrodes | V appli-<br>quée | Champ          | $I_0 \cdot 10^{-6}$ | $I_{\infty} \cdot 10^{-6}$ | $k_1 + k_2$ |
|-------------|--------------------------|------------------|----------------|---------------------|----------------------------|-------------|
| Fig. (4) II | 2,6 cm.                  | 21 volts         | 8 volts/cm.    | 27,2                | 2,98                       | 0,81        |
| Fig. (4) I  | 5 cm.                    | 84 volts         | 16,8 volts/cm. | 93,5                | 5,8                        | 0,87        |

**Variation de la mobilité d'un échantillon à un autre. Influence des impuretés.** — Les mesures de  $k_1 + k_2$  donnent des résultats variables d'un échantillon à l'autre. Mais il est très probable que dans le liquide coexistent des ions de vitesses différentes formés d'assemblages divers de molécules, susceptibles de se modifier sous l'action du temps, de la température ou des champs électriques. Les résultats du calcul ne donnent en réalité que des moyennes relatives aux mobilités les plus fréquentes. Il arrive souvent que l'on trouve pour  $k_1 + k_2$  des valeurs supérieures à  $1 \mu$ /seconde par volt/centimètre. On peut se demander si les mobilités les plus élevées ne sont pas dues à la présence dans le liquide d'impuretés et particulièrement d'humidité. Effectivement l'addition de 5 gouttes d'eau à  $125 \text{ cm}^3$  d'un échantillon de nitrobenzène a fait passer  $k_1 + k_2$  de 1,26 à  $2,47 \mu$ /seconde par volt/centimètre.

On ne peut cependant pas attribuer uniquement la conductibilité du nitrobenzène à la présence d'humidité, car après rectification sur chaux vive, la conductibilité reste notable et les mobilités mesurées restent de l'ordre du micron-seconde par volt/centimètre.

**Effet des traitements subis antérieurement par le liquide. Diminution de la mobilité avec le temps.** — Lorsqu'un échantillon de nitrobenzène a déjà été parcouru par le courant électrique la courbe  $\log(I - I_{\infty}) = f(t)$  se rapproche davantage de la droite théorique. D'autre part les mobilités dépendent également de ces traitements antérieurs. Elles subissent une diminution d'autant plus marquée que le liquide a été soumis quelques jours à des champs plus intenses. Les résultats suivants en témoignent.

Mobilités initiales :  $k_1 + k_2 = 0,75 \mu$ /seconde.

Champ porté à 600 volts/cm.

Mobilités mesurées après repos de 3 semaines :  $0,2 \mu$ /seconde.

D'autre part, pour un même échantillon la mobilité décroît lente-

ment avec le temps, même en l'absence de champ électrique. C'est ainsi que des prélèvements successifs ont donné :

|                       |                                                |
|-----------------------|------------------------------------------------|
| 21 octobre 1942 . . . | $k_1 + k_2 = 1,84 \text{ } \mu\text{/seconde}$ |
| 13 janvier 1943 . . . | $k_1 + k_2 = 1,39$                             |
| 3 mars 1943 . . .     | $k_1 + k_2 = 1,25$                             |
| 9 juin 1943 . . .     | $k_1 + k_2 = 0,91$                             |

Une rectification sur colonne Vigreux a fait remonter la mobilité à  $1,76 \text{ } \mu\text{/seconde}$ . On peut supposer que les ions s'alourdissent lentement en captant de nouvelles molécules, alors qu'une distillation a pour effet de rompre les assemblages de molécules.

Acétone du bisulfite. — On obtient des résultats analogues à ceux qu'on observe avec le nitrobenzène. La courbe  $\log(I - I_\infty) = F(t)$  a la

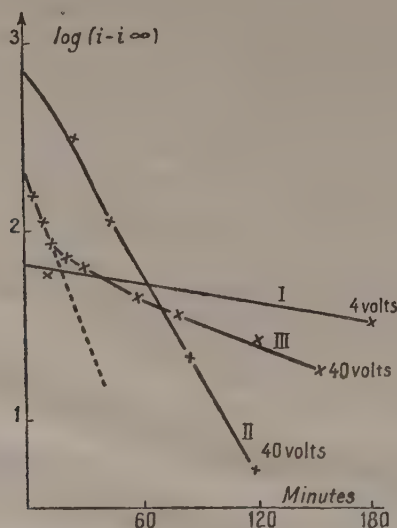


Fig. 5.

forme linéaire pour les champs faibles. Elle s'en écarte ensuite d'autant plus que le champ est plus intense. Les variations sont beaucoup plus rapides qu'avec le nitrobenzène, ce qui fait supposer que les mobilités des ions sont ici plus grandes.

Les résultats des mesures faites sur trois échantillons sont résumés dans le tableau suivant et sur la figure 5.

| Echantillon | Figure | Volts | Distance d'électrodes | $I_0 \cdot 10^{-6}$ | $I_{\infty} \cdot 10^{-6}$ | $k_1 + k_2$      |
|-------------|--------|-------|-----------------------|---------------------|----------------------------|------------------|
| 1           | 5 I    | 4     | 5 cm.                 | 10,94               | 4,56                       | 4,18 $\mu$ /sec. |
| 1           | 5 II   | 40    | 5 cm.                 | 98,5                | 34                         | 4,5 $\mu$ /sec.  |
| 2           | 5 III  | 40    | 5 cm.                 | 29,75               | 11,2                       | 4,9 $\mu$ /sec.  |
| 3           |        | 475   | 5 cm.                 | 720                 | 46                         | 4,9 $\mu$ /sec.  |

On voit que les mobilités sont du même ordre de grandeur malgré les différences d'échantillons ou de conditions expérimentales. La comparaison des courbes relatives à la tension de 40 volts montre combien la loi de variation peut différer d'un échantillon à l'autre même lorsque les mobilités restent voisines.

Expériences faites avec l'acétone ordinaire. — Les résultats sont tout à fait différents lorsqu'on utilise l'acétone commerciale ordinaire. Le liquide se comporte comme un électrolyte; la décroissance de l'intensité du courant en fonction du temps reste très faible et s'explique par l'apparition de forces contre électromotrices de polarisation. Cependant lorsqu'on fait subir à cette acétone plusieurs distillations successives elle acquiert les propriétés d'un semi-conducteur et l'écart entre l'intensité limite et l'intensité initiale ne peut plus être imputé à un phénomène de polarisation. Cet accroissement de résistance est d'ailleurs assez éphémère. Au bout de quelques jours, le liquide retrouve ses caractères primitifs, que l'on maintienne ou non la tension appliquée.

Ces expériences ont du moins l'intérêt de montrer que la présence d'impuretés ne permet pas de mettre en évidence les propriétés essentielles des semi-conducteurs. Celles-ci n'apparaissent que si le liquide est déjà suffisamment purifié.

Remarquons pour terminer l'effet différent des distillations sur l'acétone ordinaire et sur le nitrobenzène pur, préparé depuis assez longtemps. Avec le premier liquide on observe une véritable purification. Dans le second cas, on assiste à une rupture des ions préexistants, rupture caractérisée par un accroissement de mobilité.

## CHAPITRE II

### Etude de l'inversion du courant.

Les phénomènes qui se présentent lorsqu'on inverse le courant ont été souvent étudiés aussi bien pour les semi-conducteurs solides (10), que pour les liquides (1). Ils peuvent se résumer ainsi :

1° Le courant de départ est sensiblement égal et de signe contraire à celui que l'on observait dans le sens primitif. Si l'on était arrivé au courant limite, on retrouve celui-ci aussitôt après inversion.

2° L'intensité du courant croît d'abord en fonction du temps, passe par un maximum, puis décroît pour tendre vers une valeur limite, généralement identique à celle qu'on observait dans le sens primitif.

3° Les discontinuités de potentiel aux électrodes sont souvent modifiées. Dans ce chapitre j'examinerai seulement le cas où ces discontinuités restent négligeables, cas qui se présente le plus souvent lorsque les champs appliqués sont inférieurs à une centaine de volts par centimètre. Les expériences dans lesquelles il faut tenir compte de ces chutes de tension seront décrites dans un chapitre ultérieur.

**Intensité du courant aussitôt après inversion.** — On ne doit pas s'étonner de retrouver une intensité égale en valeur absolue à celle qu'on observait immédiatement avant inversion.

En effet l'équation (II) est toujours applicable :

$I = (n_1 v_1 + n_2 v_2) q S$  avec les notations déjà indiquées. Si l'on inverse le champ, les concentrations  $n_1$  et  $n_2$  des ions positifs et négatifs ne sont pas brusquement modifiées. Les vitesses qui sont proportionnelles au champ deviennent  $-v_1$  et  $-v_2$ . La nouvelle intensité  $I'$  doit donc être égale à  $-I$ .

**Etude des variations de l'intensité du courant après inversion.** — L'équation (IV) est également applicable :

$$\frac{dI}{dt} = - \left[ v_1 \frac{\partial^2 Q_1}{\partial x \partial t} + v_2 \frac{\partial^2 Q_2}{\partial x \partial t} \right] + m(v_1 + v_2) q S.$$

Il faut noter que si l'on change le sens des diverses grandeurs de façon à exprimer positivement la nouvelle intensité,  $x$  doit être compté en sens inverse. Il en résulte qu'aussitôt après inversion  $\frac{\partial^2 Q_1}{\partial x \partial t}$  et  $\frac{\partial^2 Q_2}{\partial x \partial t}$  changent de signe  $\frac{dI}{dt}$  qui était nul en régime permanent devient positif après inversion, le courant inverse doit donc commencer par croître.

Il est difficile, comme dans l'étude du courant direct, de trouver une solution générale de l'équation (IV) par le courant inverse puisqu'il faudrait connaître à chaque instant et en chaque point la valeur des quantités  $\frac{\partial Q_1}{\partial x}$  et  $\frac{\partial Q_2}{\partial x}$ .

On remarquera cependant que cette équation admettra pour  $t = \infty$  la même solution  $I = I_\infty$  que dans le cas du courant direct, lorsque le nouveau régime permanent sera atteint <sup>(1)</sup>. Ceci justifie bien l'existence du maximum observé expérimentalement.

(1) La nouvelle valeur limite peut différer de l'ancienne si les deux électrodes sont faites de métaux différents.

L'expérience montre que ce maximum est atteint plus tôt avec l'acétone qu'avec le nitrobenzène, dans une même cuve et sous l'action du même champ appliqué.

Pour un même liquide et pour une même cuve, le maximum est atteint d'autant plus tôt que la tension appliquée est plus élevée. Si l'on utilise des cuves de longueur différente, on arrive d'autant plus vite au maximum que la cuve est plus courte. On s'en rendra compte en examinant les courbes de la figure 6 relatives au nitrobenzène entre électrodes respectivement distantes de 1 cm. et 2,5 cm. pour une tension appliquée de 80 volts.

Ces résultats conduisent à penser que le temps nécessaire pour

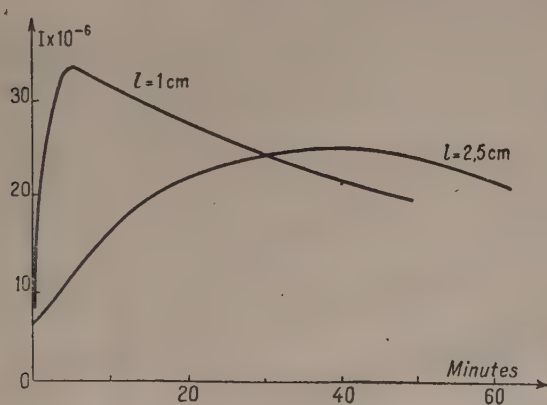


Fig. 6.

atteindre le maximum est en relation avec la mobilité des ions. Admettons que des charges spatiales se soient accumulées au voisinage des électrodes pendant le passage du courant direct. Si l'on inverse le sens du courant, les charges positives vont se diriger vers la nouvelle cathode et les charges négatives vers la nouvelle anode. Lorsque ces charges auront traversé la cuve, l'intensité du courant sera maxima, puis elle décroîtra de nouveau, comme lors du passage direct du courant. Si les vitesses moyennes des ions des deux signes étaient très différentes on pourrait observer deux maxima. Comme on n'en observe jamais qu'un on peut en déduire que ces vitesses moyennes sont égales ou très voisines. Soit alors  $v$  leur valeur commune, et  $l$  la distance des électrodes. Le temps qui s'écoule entre l'inversion et le maximum du courant sera :

$$T = \frac{l}{v};$$

or  $v = kE$  en appelant  $E$  le champ appliqué, et  $k$  la valeur commune des mobilités.

D'où :

$$T = \frac{l}{kE}$$

ou encore :

$$T = \frac{l^2}{kV}$$

en appelant  $V$  la tension appliquée.

Si cette hypothèse est satisfaisante, la valeur  $k = \frac{l^2}{VT}$  ainsi obtenue doit être sensiblement égale à la moitié de la somme  $k_1 + k_2$  déterminée dans l'étude du régime variable.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

| Liquide      |       | $k_1 + k_2$<br>μ/sec. | Electrodes  | $l$ cm. | $v$ volts | T secondes | $k$ μ/sec. |
|--------------|-------|-----------------------|-------------|---------|-----------|------------|------------|
| Acétone      | (1).  | 5                     | Platine     | 2       | 80        | 180        | 2,77       |
|              | (2).  | 4,2                   | »           | 5       | 237       | 480        | 2,2        |
|              | (3).  | 4,5                   | Tantale     | 5       | 320       | 420        | 3,23       |
| Nitrobenzène | (1).  | 1,09                  | Platine     | 1       | 80        | 240        | 0,52       |
|              | (2).  | 0,67                  | »           | 2,5     | 80        | 2 460      | 0,32       |
|              | (3).  | 3,08                  | »           | 5       | 80        | 2 220      | 1,41       |
|              | (4).  | 1,76                  | Nickel      | 9,6     | 220       | 3 660      | 1,16       |
|              | (5).  | 1,8                   | »           | 2       | 240       | 250        | 0,66       |
|              | (6).  | 0,99                  | Zinc        | 2,2     | 240       | 420        | 0,48       |
|              | (7).  | 1,01                  | »           | 2       | 80        | 900        | 0,55       |
|              | (8).  | 0,93                  | Zinc-argent | 2,2     | 230       | 480        | 0,44       |
|              | (9).  | 1,18                  | Aluminium   | 2       | 200       | 450        | 0,44       |
|              | (10). | 1,35                  | »           | 2,2     | 208       | 360        | 0,64       |
|              | (11). | 0,66                  | Cuivre      | 2       | 480       | 720        | 0,116      |
|              | (12). | 1,75                  | Plomb       | 4,5     | 660       | 720        | 0,43       |

On peut estimer que l'accord est satisfaisant pour les expériences 1 et 2 effectuées avec l'acétone, ainsi que pour les expériences 1, 2, 3, 6, 7, 8, 10 relatives au nitrobenzène. Il ne faut pas oublier que les déterminations de  $k_1 + k_2$  ne sont pas susceptibles d'une grande précision. Elles reposent en effet sur le tracé de la tangente à l'origine d'une courbe. En ce qui concerne  $k$ , il s'agit de déterminer l'abscisse d'un maximum plus ou moins aplati. L'erreur relative que l'on peut commettre atteint facilement 10 o/o.

Cependant certains écarts ne peuvent être expliqués par l'imprécision des mesures. On remarquera que les inversions correspondantes ont été généralement effectuées sous tension élevée (acétone (3), nitrobenzène (11) et (12)). Des chutes de tension notables se manifestent aux électrodes et ces chutes de tension se modifient rapidement au cours de l'inversion. On sait, d'autre part, que l'application d'une

tension élevée a pour effet de diminuer les mobilités. Dans les deux dernières expériences citées la détermination de  $k_1 + k_2$  avait été effectuée sous 225 volts, puis la tension avait été portée progressivement à 720 volts et maintenue à cette valeur pendant huit jours avant l'inversion. Ceci expliquerait les mobilités particulièrement faibles obtenues par la méthode d'inversion.

Il n'en reste pas moins que si l'on excepte les deux dernières expériences, la mobilité mesurée à l'inversion est voisine de celle qu'on déduit de l'étude du régime variable puisque  $k$  est voisin de  $\frac{k_1 + k_2}{2}$ . Les deux méthodes se justifient donc mutuellement puisqu'elles reposent sur des principes très différents.

D'autre part, la détermination directe de  $k_1 + k_2$  s'effectue au début du passage du courant lorsque la résistance du semi-conducteur est relativement faible. Les mobilités calculées par inversion correspondent au contraire à un état du semi-conducteur dans lequel la résistance est beaucoup plus élevée. En effet l'intensité maxima d'inversion  $I_m$  est toujours très inférieure à l'intensité  $I_0$  correspondant à l'établissement du courant direct;  $\frac{I_m}{I_0}$  est de l'ordre de 1/3 ou 1/4 le plus souvent. L'augmentation de résistance qui se traduit par une décroissance progressive du courant n'est donc pas due à une diminution de mobilité produite par le champ électrique. La vitesse des ions reste pratiquement la même, sauf si le liquide a été soumis à un champ intense. Si l'on se rapporte à l'équation (II)  $I = (n_1 v_1 + n_2 v_2) q S$  on voit que le passage du courant doit entraîner une diminution des concentrations  $n_1$  et  $n_2$  des ions positifs et négatifs puisque les vitesses restent inchangées. On remarquera en particulier les expériences (2) et (3) relatives au nitrobenzène. Pour la première  $k_1 + k_2$  est particulièrement faible, pour la seconde, anormalement élevé. On retrouve à l'inversion les mêmes caractères pour la mobilité  $k$ .

**Détermination séparée des mobilités des ions positifs et négatifs.** — Le fait de n'observer qu'un seul maximum dans les courbes d'inversion, conduit à penser que les mobilités des ions positifs et négatifs sont, sinon égales, du moins très voisines. J'ai cherché à les mesurer séparément.

Pour cela, utilisant une cuve de 9,6 cm. de long, j'intercalais, une fois le courant limite atteint dans le sens AC (fig. 7), des électrodes supplémentaires  $C_1$  et  $A_1$  dans des rainures disposées à cet effet et situées à 1,6 cm. respectivement de l'anode et de la cathode. L'introduction de  $C_1$  et  $A_1$  s'effectuant en les faisant glisser dans les rainures, il n'en résultait pas de déplacement sensible dans la masse du

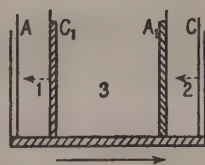


Fig. 7.

liquide.  $C_1$  et  $A_1$  étaient en nickel et paraffinées sur la face opposée à A et C. Je délimitais ainsi une zone anodique (1) où les ions négatifs devaient être en excès et une zone cathodique (2) où les ions positifs devaient l'emporter. Dans les deux cas la concentration était maxima au voisinage de A et de C. Nous avions en somme, cette fois deux cuves complètement séparées puisque  $A_1$  et  $C_1$  étaient paraffinées extérieurement. J'inversais ensuite le courant en prenant pour anodes  $C_1$  et C, et pour cathodes A et  $A_1$ . J'observais pour les deux cuves un maximum de courant comme dans les expériences précédentes. Dans la cuve I ce maximum était obtenu lorsque les ions négatifs, primitivement en A arrivaient en  $C_1$ . L'application de la formule  $k_2 = \frac{l^2}{Vt}$  permettait de calculer la mobilité  $k_2$ ,  $t$  représentant le temps nécessaire pour atteindre ce maximum. Un raisonnement analogue peut être appliqué au calcul de  $k_1$ .

On peut objecter qu'il subsiste des ions positifs dans la zone anodique, et des ions négatifs dans la zone cathodique. Mais leur concentration doit être faible vis-à-vis de celle des ions de l'autre signe puisque ceux-ci forment une couche particulièrement dense tout contre les électrodes.

Le tableau suivant résume les résultats de trois expériences effectuées sur le nitrobenzène.

| $k_1 + k_2$      | $k_1$ | $k_2$ |
|------------------|-------|-------|
| 1,83 $\mu$ /sec. | 0,96  | 0,88  |
| 0,9              | 0,56  | 0,44  |
| 1,83             |       | 0,9   |

Dans la seconde expérience, l'écart entre  $k_1$  et  $k_2$  est supérieur aux erreurs de mesure. Néanmoins les vitesses restent du même ordre de grandeur. Il ne faut pas s'étonner de trouver des nombres variables d'une expérience à l'autre puisque les mobilités mesurées ne sont en somme que des moyennes.

**Calcul des dimensions des ions.** — Les mesures de mobilités nous permettent de nous faire une idée des assemblages de molécules qui concourent à la formation des ions.

La molécule-gramme de nitrobenzène ( $C_6H_5NO_2$ ) est égale à 123. La densité du nitrobenzène 1,2, 1  $cm^3$  de liquide contiendra

$$\frac{1,2 \times 6,06 \times 10^{23}}{123} = 6.10^{21} \text{ molécules.}$$

Or la plupart des mobilités que j'ai mesurées sont pour ce corps, comprises entre 0,4 et 1  $\mu$ /seconde par volt/centimètre. La mobilité de l'ion potassium dans l'eau est de 6,57  $\mu$ /seconde. Le coefficient de

viscosité du nitrobenzène à 20° est  $\eta' = 0,018$ , celui de l'eau  $\eta = 0,01$  à la même température.

On peut alors écrire par application de la formule de Stokes  $\frac{r'}{r} = \frac{\eta k}{\eta' k'}$ ,  $k$  et  $k'$  désignant les mobilités des ions dans l'eau et le nitrobenzène,  $r$  et  $r'$  les rayons des ions correspondants.

En effet, dans un champ unité, l'ion potassium subit dans l'eau la force  $F = 6\pi\eta kr$ , par suite de la viscosité du liquide.

Dans le nitrobenzène les ions seront soumis à une force  $F' = 6\pi\eta' k' r'$ ,  $F$  et  $F'$  sont égales puisqu'elles équilibrent une force électrique identique.

D'où :

$$\frac{r'}{r} = \frac{\eta k}{\eta' k'}.$$

Ceci suppose que l'ion formé dans le nitrobenzène ne contient, comme l'ion potassium, qu'une seule charge élémentaire. S'il en contenait  $m$ , nous aurions  $F' = mF$  et

$$r' = m r \frac{\eta k}{\eta' k'}.$$

Prenons pour  $r$  la valeur  $1,3 \cdot 10^{-8}$  cm. <sup>(1)</sup>,  $r'$  varierait donc entre  $4,74 \cdot 10^{-8}$  cm. pour  $k' = 1$  et  $11,8 \cdot 10^{-8}$  pour  $k' = 0,4$   $\mu$ /seconde.

Les volumes des ions supposés sphériques seraient compris entre  $0,443 \cdot 10^{-21}$  et  $6,9 \cdot 10^{-21}$  cm<sup>3</sup>.

En comparant ces divers volumes on voit que les ions pourraient être constitués par des assemblages de deux à trois molécules au minimum, et d'une quarantaine au maximum si chacun d'eux ne possède qu'une charge élémentaire.

*Remarque 1.* — Quelques mobilités s'écartent des valeurs comprises entre 0,4 et 1  $\mu$ /seconde par volt/cm. La plus élevée que j'ai observée est  $k = 1,41$   $\mu$ /seconde. Elle correspondrait à un volume de  $0,158 \cdot 10^{-21}$  cm<sup>3</sup>, soit sensiblement à celui qu'occupe une molécule.

Les mobilités les plus basses sont de l'ordre de 0,1  $\mu$ /seconde et n'ont été obtenues que lorsque le liquide avait été préalablement soumis à un champ intense. Elles caractériseraient alors des assemblages pouvant contenir 1 000 à 2 000 molécules.

Dans le cas de l'acétone, les mobilités sont de l'ordre de 2  $\mu$ /seconde par volt/centimètre. La viscosité du liquide est environ trois fois plus faible que celle de l'eau. Un calcul analogue au précédent montrerait que les ions sont formés par des assemblages d'environ 60 à 80 molécules.

*Remarque 2.* — Il est évident qu'on ne peut évaluer ainsi qu'un ordre de grandeur. Il faudrait connaître la forme exacte de la molé-

(1) C. DARMOIS. *Conductibilité des électrolytes*, p. 40.

cule et la disposition des espaces intermoléculaires à l'intérieur de l'ion. Malgré tout, ces calculs confirment les résultats expérimentaux déjà signalés. Le nitrobenzène fraîchement distillé contient des ions formés d'assemblages de quelques molécules, deux ou trois, par exemple. Sur ces premiers groupements viennent s'en fixer d'autres. Et les mobilités observées au bout de quelques mois ou de quelques années correspondent en moyenne à des groupements de 20 à 40 molécules. Après action d'un champ intense les gros ions observés peuvent comporter plus d'un millier de molécules.

### CHAPITRE III

#### Effet d'une interruption de courant.

Si l'on interrompt le courant, même pendant quelques minutes, la nouvelle intensité observée lors du rétablissement du courant est toujours supérieure à celle qui précédait l'interruption. Ce fait est général et se présente aussi bien lorsque l'intensité limite est atteinte que lorsqu'on se trouve en période de régime variable.

Tous les expérimentateurs ont observé ces phénomènes. Citons simplement les expériences de Lafond sur l'acétone, l'hexane et le nitrobenzène (1). Nous avons déjà signalé que c'est une des raisons invoquées pour montrer que la semi-conductibilité n'est pas due à des impuretés porteuses de charges électriques venant se déposer aux électrodes. Comme le fait remarquer J. A. Reboul, il y aurait bien augmentation progressive de résistance, mais celle-ci devrait subsister après le passage du courant (16).

**Etude expérimentale du rétablissement du courant.** — L'augmentation d'intensité qui suit une interruption est relativement rapide avec l'acétone. Il suffit de quelques jours pour obtenir une intensité instantanée voisine de l'intensité initiale. L'accroissement est plus lent avec le nitrobenzène, ainsi qu'en témoigne le tableau suivant.

|                                  |                               |        |        |         |        |
|----------------------------------|-------------------------------|--------|--------|---------|--------|
| Tension appliquée . . . .        | 80 volts                      |        |        |         |        |
| Distance d'électrodes . . . .    | 5 cm.                         |        |        |         |        |
| Intensité initiale . . . . .     | 47,7.10 <sup>-6</sup> ampères |        |        |         |        |
| Intensité limite. . . . .        | 6,75.10 <sup>-6</sup> ampères |        |        |         |        |
| Temps d'interruption. . . . .    | 0                             | 2 min. | 5 min. | 20 min. | 1 h.   |
| Intensité instantanée . . . . .  | 6,75.10 <sup>-6</sup>         | 7,75   | 8,12   | 8,55    | 9,9    |
| T . . . . .                      | 5 h.                          | 26 h.  | 67 h.  | 120 h.  | 145 h. |
| i . . . . .                      | 14,8                          | 23,2   | 30,6   | 36      | 37,4   |
| T : 25 jours.                    |                               |        |        |         |        |
| i : 47.10 <sup>-6</sup> ampères. |                               |        |        |         |        |

Dans cette expérience l'intensité finale  $I_2$  était pratiquement égale à l'intensité initiale  $I_0$ . Ce cas ne se présente que lorsqu'on opère entre électrodes de platine et quelquefois d'aluminium ou de cuivre. C'est ainsi que j'ai observé les résultats suivants pour un échantillon de nitrobenzène placé entre électrodes de zinc distantes de 2,5 cm. sous 240 volts :

$$\begin{aligned} I_0 &= 225 \cdot 10^{-6} \text{ ampères} \\ I_{\infty} &= 7,2 \cdot 10^{-6} \quad \gg \\ I_2 &= 90 \cdot 10^{-6} \quad \gg \end{aligned}$$

Les mesures de mobilité montrent que celle-ci n'a pas varié en cours d'expérience. Il faut donc admettre que la concentration des ions n'a pas repris sa valeur initiale.

Comme d'autre part les anodes sont alors recouvertes d'une légère couche d'oxyde, ces expériences pourraient militer en faveur d'une purification progressive lors du passage du courant. Les électrodes attaquables réagiraient avec les produits de l'électrolyse et les impuretés seraient éliminées au moins partiellement, tandis qu'en présence de platine, ces impuretés, retenues au voisinage des électrodes, diffuseraient dans le liquide en l'absence de champ électrique.

Cette hypothèse reste insuffisante, car les anodes de cuivre et d'aluminium présentent une oxydation aussi marquée que celles de zinc et de nickel bien que la différence  $I_0 - I_2$  soit alors beaucoup plus faible. C'est ainsi que j'ai observé dans les mêmes conditions expérimentales  $I_2 = 90 \cdot 10^{-6}$  ampères entre électrodes de zinc et  $225 \cdot 10^{-6}$  ampères entre électrodes de cuivre.

On peut admettre par contre que le phénomène est dû pour une grande part à la diffusion, en l'absence de courant, des charges spatiales accumulées au voisinage des électrodes. Il faut remarquer cependant que l'accroissement progressif du courant instantané se manifeste encore si on nettoie les électrodes ou si on les remplace par d'autres, même si on place celles-ci perpendiculairement à leur position initiale. Les expériences qui vont être décrites permettront de préciser le mécanisme du phénomène.

**Etude de la restitution des charges électriques au voisinage des électrodes et à l'intérieur du semi-conducteur.** — J'ai essayé de mettre en évidence l'influence des électrodes, en isolant les compartiments cathodiques et anodiques comme je l'avais déjà fait pour la mesure des mobilités.

Une fois le courant-limite atteint, je reprenais le dispositif de la figure 7, en introduisant les électrodes  $A_1C_1$  paraffinées vers l'intérieur de la cuve ; d'autre part, j'introduisais également dans la partie centrale deux autres électrodes de nickel M et N soigneusement nettoyées et paraffinées cette fois vers l'extérieur. M et N étaient disposées dans les rainures comme  $A_1$  et  $C_1$  (fig. 8).

J'obtenais ainsi trois cuves séparées 1, 2, 3, dans lesquelles je rétablissais le courant à intervalles réguliers, mais cette fois dans le sens primitif. Je pouvais ainsi étudier séparément la réapparition des charges dans le compartiment anodique (1), le compartiment cathodique (3) et le compartiment médian (2).

Les électrodes supplémentaires étaient soigneusement nettoyées avant d'être placées, de façon à ne pas apporter d'impuretés dans le liquide. D'ailleurs l'introduction d'impuretés se serait traduite par une augmentation immédiate de la conductibilité et non par un accroissement progressif.

On remarquera que puisque les vitesses des ions positifs et négatifs sont sensiblement les mêmes, les valeurs instantanées des intensités de courant sont proportionnelles au nombre total d'ions qui viennent au contact des électrodes.

Le tableau suivant donne les résultats observés avec le même échantillon de nitrobenzène entre électrodes de platine, de zinc et de nickel.

Dans les trois expériences la tension appliquée était de 240 volts, la distance d'électrodes 9,6 cm. Les intensités instantanées dans les trois compartiments sont mesurées en microampères pour un champ de 25 volts/cm.

| $I_0$ |      |       | $I_\infty$ |      |      |
|-------|------|-------|------------|------|------|
| Pt    | Zn   | Ni    | Pt         | Zn   | Ni   |
| 42,3  | 44,5 | 47,25 | 6,52       | 2,25 | 5,40 |

### Intensités instantanées.

| Temps      | Compartiment anodique |       |       | Compartiment médian |      |       | Compartiment cathodique |       |       |
|------------|-----------------------|-------|-------|---------------------|------|-------|-------------------------|-------|-------|
|            | Pt                    | Zn    | Ni    | Pt                  | Zn   | Ni    | Pt                      | Zn    | Ni    |
| 0 minute   | 6,52                  | 2,25  | 5,40  | 6,52                | 2,25 | 5,40  | 6,52                    | 2,25  | 5,40  |
| 5 minutes  | 9,20                  | 2,48  |       | 6,95                | 2,48 |       | 8,60                    | 3,6   |       |
| 13 minutes | 11,20                 |       | 7,85  | 7,60                |      | 7,85  | 9,80                    |       | 15,75 |
| 1 heure 20 | 16,40                 | 4,5   | 13    | 10,15               | 4,5  | 11,45 | 15,50                   | 9     | 28,7  |
| 3 heures   | 20,30                 | 5,18  | 14,15 | 12                  | 5,28 | 12    | 19,10                   | 10,9  | 33    |
| 20 heures  | 31                    | 7,55  | 19    | 17,50               | 7,08 | 14    | 29,5                    | 14,20 | 43    |
| 45 heures  | 36                    | 9     | 19,40 | 19,3                | 7,1  | 14,60 | 33,7                    | 14,8  | 49    |
| 100 heures | 36                    | 10,10 | 19,60 | 19,75               | 8,20 | 15    | 35,2                    | 15    | 54    |

Le tableau montre que les anodes et cathodes de platine se comportent de façon sensiblement identique. Il existe par contre une dissymétrie très accusée entre les deux électrodes de nickel tandis que pour le zinc la restitution des charges est moins accentuée, surtout à l'anode.

Mais le fait essentiel est que dans les trois compartiments médians l'intensité croît également : elle devient trois à quatre fois plus grande que  $I_0$ , bien qu'aucune charge ne diffuse alors des électrodes. Des ions nouveaux se reforment donc lentement au sein même du liquide. On voit que l'accroissement du courant instantané provient en réalité de deux causes : diffusion des charges spatiales qui avoisinent les électrodes et création progressive d'ions nouveaux dans la masse liquide.

**Etude théorique du rétablissement du courant par formation d'ions nouveaux.** — On peut essayer de trouver une relation théorique permettant d'interpréter les résultats expérimentaux précédents. Pour l'obtenir nous pouvons poursuivre l'analogie du semi-conducteur avec un gaz ionisé. Soit alors  $p$  le nombre de paires d'ions formées par unité de temps dans  $1 \text{ cm}^3$ ,  $n$  le nombre de paires d'ions existant dans ce volume à l'instant  $t$ ,  $n_2$  ce nombre lorsque l'équilibre est atteint par suite de la recombinaison de tous les ions qui se forment. On sait que si  $\Delta n$  représente le nombre de recombinaisons dans le volume  $dv$  et dans le temps  $dt$ , on peut définir le coefficient de recombinaison  $\alpha$  par l'expression :

$$\Delta n = \alpha n^2 dv dt.$$

Lorsque l'équilibre est atteint on peut écrire :

$$p dv dt = \Delta n = \alpha n_2^2 dv dt.$$

D'où :

$$p = \alpha n_2^2 \quad \text{et} \quad n_2 = \sqrt{\frac{p}{\alpha}}.$$

Or, l'intensité instantanée mesurée pendant un temps très court après une interruption de  $t$  secondes, peut s'écrire :

$$I = nqvS \quad \text{avec } q = 1,59 \cdot 10^{-19} \text{ coulombs,}$$

$S$  section de la cuve, et  $v = v_1 + v_2$  somme des vitesses des ions positifs et négatifs.

A l'équilibre :

$$I_2 = n_2 q v S.$$

Si l'on admet que la vitesse des ions reste la même pendant toute la durée du rétablissement du courant, on peut écrire :

$$\frac{I}{I_2} = \frac{n}{n_2}.$$

Il nous suffira donc d'étudier les variations de  $n$  en fonction du temps pour connaître celles de  $I$ . Or à l'instant  $t$  il se forme  $dn$  paires d'ions par centimètre cube. S'il n'y avait aucune recombinaison  $dn$  serait égal à  $pdt$ .

Par suite des recombinaisons :

$$dn = pdt - \Delta n = (p - \alpha n^2)dt.$$

Cette équation différentielle admet la solution :

$$L \frac{1 + \sqrt{\frac{\alpha}{p}} n}{1 - \sqrt{\frac{\alpha}{p}} n} = 2p \sqrt{\frac{\alpha}{p}} t + C^{\text{te}}.$$

La constante d'intégration est définie par :

$$L \frac{1 + \sqrt{\frac{\alpha}{p}} n_{\infty}}{1 - \sqrt{\frac{\alpha}{p}} n_{\infty}}.$$

$n_{\infty}$  représentant la concentration qui correspond à l'intensité-limite  $L_{\infty}$  pour  $t = 0$ .

Or :

$$\sqrt{\frac{\alpha}{p}} = \frac{1}{n_2}.$$

On peut donc écrire :

$$L \frac{1 + \frac{n}{n_2}}{1 - \frac{n}{n_2}} = at + b.$$

$a$  et  $b$  étant des constantes, ou en remplaçant le rapport  $\frac{n}{n_2}$  par  $\frac{I}{I_2}$  :

$$L \frac{1 + I_2}{I_2 - 1} = a + bt.$$

La courbe représentant  $\text{Log} \frac{1 + I_2}{I_2 - 1}$  en fonction du temps devrait être une droite.

Les courbes expérimentales montrent que cette loi n'est suivie qu'au bout d'un certain temps, temps qui peut être de l'ordre de quelques heures. J'ai tracé sur la figure 9, courbes I et II, les courbes représentant  $\text{Log} \frac{1 + I_2}{I_2 - 1}$  en fonction du temps, relatives à deux expériences effectuées, l'une entre électrodes d'aluminium (I) l'autre entre électrodes de nickel (II). Les anomalies que l'on observe au début peuvent être dues à deux causes :

Tout d'abord le calcul suppose que la concentration ionique est uniforme en tout point du liquide. Il n'en est rien puisque le passage du courant direct a créé une dissymétrie en faisant apparaître des charges d'espace.

D'autre part, rien ne dit que la vitesse des ions formés reste

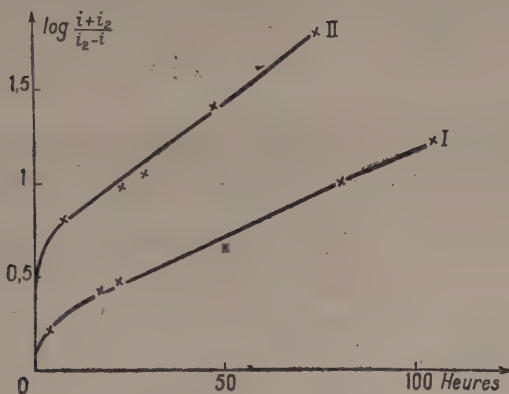


Fig. 9.

constante pendant toute la durée du rétablissement du courant. Il est possible que les premiers ions qui apparaissent soient constitués d'un petit nombre de molécules, et que petit à petit viennent s'accumuler autour d'eux de nouvelles molécules. On ne pourrait plus écrire alors  $\frac{I}{I_2} = \frac{n}{n_2}$  et le calcul précédent ne serait plus valable. Il semble effectivement que l'on ne puisse l'appliquer qu'au bout de 3 à 5 heures.

## DEUXIÈME PARTIE

### ÉTUDE DU RÉGIME PERMANENT

#### CHAPITRE IV

**Influence de la tension appliquée  
et de la distance des électrodes sur l'intensité-limite.**

#### Rôle des électrodes.

L'étude des variations de l'intensité-limite en fonction de la tension appliquée permet de reconnaître si le semi-conducteur suit la loi d'Ohm et de lui attribuer éventuellement une résistance déterminée.

Il importe cependant de faire la part du liquide lui-même, et des phénomènes qui peuvent se passer aux électrodes. Dans ce qui va suivre, j'appellerai résistance de la masse liquide par unité de longueur le quotient  $R_m = \frac{E}{I_\infty}$  où  $I_\infty$  représente l'intensité-limite et  $E$  le champ réellement appliqué, abstraction faite des chutes de tension anodique  $V_a$  et cathodique  $V_c$  ainsi que de la force contre électromotrice de polarisation  $e$ .

Donc,  $E = \frac{V - V_a - V_c - e}{L}$  si  $V$  désigne la tension appliquée et  $L$  la longueur de la cuve.

L'étude des variations de  $R_m$  nous permettra de mettre en évidence les modifications qui pourront se présenter au sein du liquide. Nous verrons en particulier que l'on ne peut admettre les hypothèses suivant lesquelles les écarts à la loi d'Ohm peuvent s'expliquer uniquement par la présence des chutes de tension aux électrodes, car  $R_m$  est loin de garder une valeur constante.

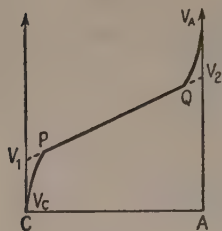


Fig. 10.

Il est donc indispensable de connaître, pour chaque expérience les valeurs de  $e$ ,  $V_a$  et  $V_c$ . La force contre-électromotrice  $e$  dépasse rarement 3 volts. On n'aura à en tenir compte que lorsque la tension appliquée sera inférieure à

quelques dizaines de volts. La détermination de  $V_a$  et  $V_c$  se fait au moyen d'électrodes sondes par la méthode habituelle. Il suffit de mesurer par exemple les différences de potentiel entre les diverses sondes et la cathode. On obtient une courbe de la forme  $CPQA$  présentant généralement une partie linéaire  $PQ$  (fig. 10). En prolongeant cette droite  $PQ$  on obtient les chutes de tension anodique  $V_a - V_2$  et cathodique  $V_1 - V_c$ .  $V_2 - V_1$  représente la chute ohmique de tension au sein du semi-conducteur.

## I. — ETUDE EXPÉRIMENTALE

### Cas du nitrobenzène.

1° Tensions appliquées faibles. — Tant que le champ appliqué ne dépasse pas une cinquantaine de volts par centimètre, l'intensité-limite est pratiquement indépendante de la distance et de la nature des électrodes. On peut admettre que cette intensité est alors uniquement fonction de la tension appliquée (18).

Les nombres suivants justifient cette affirmation.

*Tension appliquée 40 volts. Section 15 cm<sup>2</sup>.*

| Echantillon | Distance<br>d'électrodes | Nature<br>des électrodes | $I_{\infty}$                 |
|-------------|--------------------------|--------------------------|------------------------------|
| 1 . . .     | 0,2 cm.                  | Nickel                   | $4,02 \cdot 10^{-6}$ ampères |
|             | 0,9 »                    | »                        | 2,98 »                       |
|             | 2 »                      | »                        | 4,05 »                       |
|             | 2 »                      | Aluminium                | 3,38 »                       |
|             | 9,5 »                    | Nickel                   | 3,13 »                       |
| 2 . . .     | 2 »                      | Zinc                     | 3,37 »                       |
|             | 2 »                      | Plomb                    | 3,46 »                       |
| 3 . . .     | 2,5 »                    | Platine                  | 3,15 »                       |

*Tension appliquée 80 volts.*

|         |       |                                 |             |
|---------|-------|---------------------------------|-------------|
| 1 . . . | 9,5 » | Nickel                          | 5,21 »      |
|         | 5 »   | »                               | 5,81 »      |
|         | 2 »   | »                               | 5,85-6,75 » |
| 2 . . . | 2 »   | Zinc                            | 5,62 »      |
|         | 2 »   | Cuivre                          | 6,52 »      |
| 3 . . . | 1 »   | Platine                         | 5,85 »      |
|         | 2,5 » | »                               | 5,62 »      |
|         | 5 »   | »                               | 6,30 »      |
| 4 . . . | 5 »   | »                               | 6,75 »      |
| 5 . . . | 2,2 » | Zinc                            | 2,25 »      |
|         | 9,6 » | anode platine<br>cathode nickel | 2,70        |
| 6 . . . | 2 »   | Aluminium                       | 5,80 »      |

Les écarts que l'on observe peuvent être attribués à l'origine diverse des échantillons, et pour un même échantillon à de légères différences de remplissage ou aux variations de la température ambiante. On remarquera les valeurs particulièrement faibles obtenues avec l'échantillon n° 5, mais les intensités limites restent du même ordre de grandeur pour des distances de 2,2 et 9,6 cm. entre électrodes.

Il ne semble pas que la mobilité des ions intervienne. La somme  $K_1 + K_2$  des mobilités variait de 0,80  $\mu$ /seconde pour l'échantillon 1 à 3,08 pour l'échantillon 4. Quant à l'échantillon 5, qui avait subi une rectification sur colonne Vigreux, sa mobilité ou plus exactement la somme  $K_1 + K_2$  était de 1,74  $\mu$ /seconde pour la première expérience, et 1  $\mu$ /seconde pour la seconde effectuée 3 mois plus tard.

Lafond (1) puis Sambussy avaient déjà constaté que lorsqu'on rapproche les électrodes l'intensité ne croît pas dans le rapport inverse

de la distance de ces électrodes, comme le voudrait la loi d'Ohm. L'un et l'autre attribuaient ces écarts à la loi d'Ohm, à l'accroissement des chutes de potentiel aux électrodes lorsqu'on rapproche celles-ci à tension constante. Les résultats que j'ai obtenus ne peuvent s'expliquer de la sorte. Si l'on opère sous 40 volts, les discontinuités de potentiel aux électrodes n'atteignent jamais 4 volts. Elles demeurent inférieures à cette valeur avec les électrodes de nickel, de zinc ou de cuivre sous 80 volts et ne dépassent pas 15 volts aux cathodes de platine sous la même tension quelle que soit leur distance à l'anode. Il se produit donc une véritable modification dans la masse même du

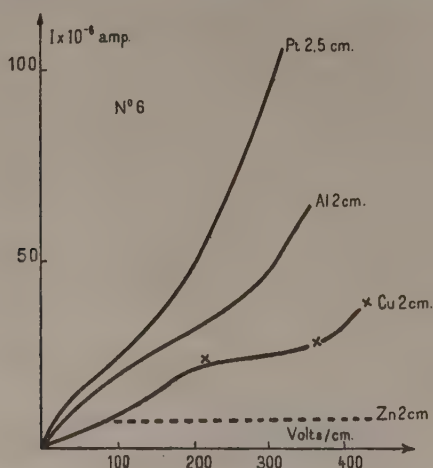


Fig. 11.

liquide, puisque la résistance  $R_m$  ne peut être considérée comme constante.

**Champs électriques supérieurs à une cinquantaine de volts par centimètre.** — Les phénomènes se compliquent, car cette fois-ci la distance et la nature des électrodes vont intervenir.

La figure 11 montre comment pour une même distance de 2 cm. entre électrodes (sauf pour le platine où cette distance était de 2,5 cm.) l'intensité varie en fonction du champ pour divers couples d'électrodes.

Sur la figure 12 relatives à des électrodes de platine on voit quelle est l'allure des variations lorsque l'on fait varier la distance des électrodes.

Enfin la figure 13 montre ce qui se passe entre les électrodes de nickel.

La plupart de ces résultats ont déjà été publiés dans les *Cahiers de Physique* (n° 15, 1943, pp. 7 à 20).

D'une façon générale les électrodes peuvent se classer en deux groupes. Le premier constitué essentiellement par le platine et

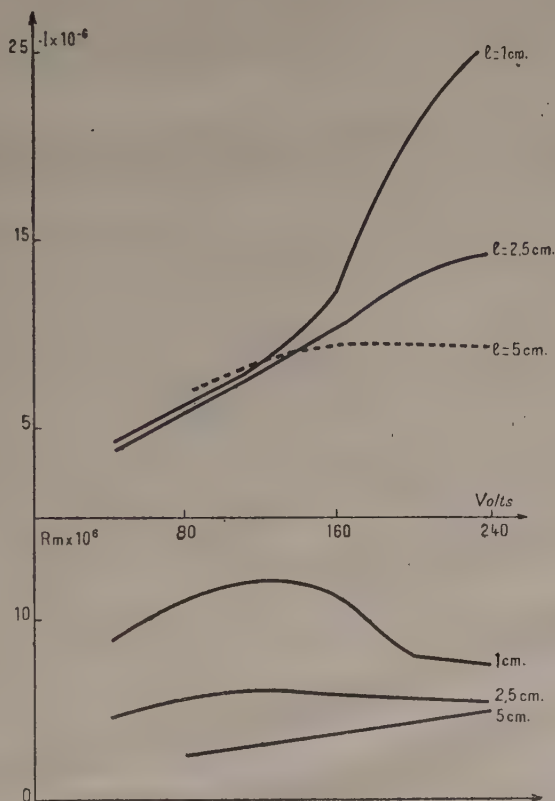


Fig. 12.

l'aluminium où l'intensité croît lorsqu'on rapproche les électrodes et où il semble que la loi d'Ohm soit suivie lorsque le champ dépasse une valeur suffisante, ainsi qu'en témoignent les variations de la résistance  $R_m$ . Le second groupe est relatif au zinc et au nickel où apparaissent des paliers de saturation et où l'intensité limite est d'autant plus grande que les électrodes sont plus éloignées, comme cela se produit dans les gaz ionisés. Certains métaux, comme le cuivre, sont intermédiaires entre ces deux groupes.

Il est indispensable de préciser que les phénomènes observés entre électrodes de zinc ou de nickel ne peuvent être imputés à l'existence de chutes de tension aux électrodes. Celles-ci ne dépassent pas 40 volts à l'anode entre deux électrodes de nickel distantes de 5 cm. quelle que soit la tension appliquée et 90 volts pour deux électrodes de zinc distantes de 2 cm., sous une tension de 1 147 volts.

Ajoutons pour terminer qu'en ce qui concerne les électrodes de nickel, les paliers de saturation ou, à défaut, l'inflexion des courbes

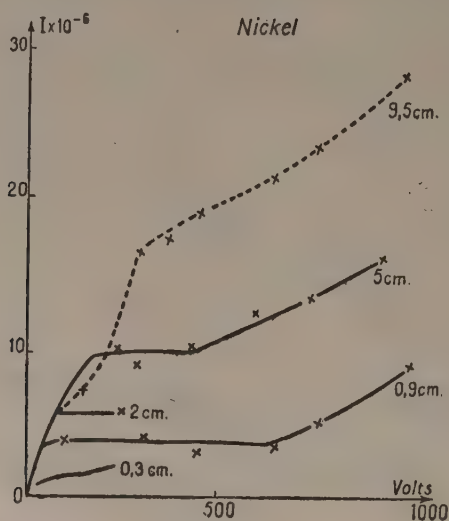


Fig. 13.

(cas des électrodes distantes de 9,5 cm.) commencent pour une même valeur du champ voisine de 40 à 50 volts par centimètre.

**Interprétation des anomalies présentées par les diverses électrodes.** — On pourrait penser que les divergences observées tiennent au fait que des impuretés présentes dans le liquide viennent se déposer sur les électrodes de zinc ou de nickel ; alors que leur élimination serait impossible en présence d'électrodes inattaquables comme celles de platine. Mais cette épuration électrolytique serait irréversible. Or le remplacement d'électrodes de zinc par des électrodes de platine s'accompagne toujours, à champ égal, d'un accroissement de l'intensité limite. C'est ainsi qu'un échantillon de nitrobenzène m'a donné les résultats suivants :

Tension appliquée 610 volts, distance d'électrodes 2 cm. :

|                               |                               |
|-------------------------------|-------------------------------|
| Electrodes de nickel. . . .   | $11,92 \cdot 10^{-6}$ ampères |
| Electrodes de zinc . . . .    | $11,28 \cdot 10^{-6}$ »       |
| Electrodes de platine . . . . | $98 \cdot 10^{-6}$ »          |

Inversement le passage du platine au zinc est caractérisé par une diminution de l'intensité-limite. Entre électrodes distantes de 2 cm. un second échantillon m'a donné 105,8 microampères avec électrodes de platine puis 16,24 microampères avec électrodes de zinc au bout de 8 jours, sans que la somme  $V_A + V_C$  des chutes de tension anodique et cathodique ait été sensiblement modifiée.

Pour essayer de mieux comprendre le rôle des électrodes, il importe de savoir si le même métal se comporte de la même façon suivant qu'il est anode ou cathode. Cette remarque m'a conduit à faire des essais entre électrodes dissymétriques.

Essais entre électrodes dissymétriques. — J'ai utilisé deux cuves identiques de 2 cm. de longueur remplies d'un même échantillon de liquide soumis à une différence de potentiel de 240 volts. Les résultats des expériences sont résumés dans le tableau suivant où figurent également les valeurs des discontinuités anodiques et cathodiques  $V_A$  et  $V_C$  et la résistance ohmique par centimètre de longueur  $R_m$ .

|                                            | $I_m$              | $V_A$    | $V_C$  | $R_m$                  |
|--------------------------------------------|--------------------|----------|--------|------------------------|
| Cuve I. Anode platine.<br>Cathode nickel.  | $99 \cdot 10^{-6}$ | 12 volts | 0 volt | $1,15 \cdot 10^6$ ohms |
| Cuve II. Anode nickel.<br>Cathode platine. | 22                 | 10       | 0      | 5,21                   |

Après inversion du courant dans chacune des cuves les nouvelles intensités limites, les discontinuités de potentiel et la résistance  $R_m$  devenaient au bout de 95 heures :

|                                            |                      |   |    |                  |
|--------------------------------------------|----------------------|---|----|------------------|
| Cuve I. Anode nickel.<br>Cathode platine.  | $28,4 \cdot 10^{-6}$ | 0 | 18 | $3,9 \cdot 10^6$ |
| Cuve II. Anode platine.<br>Cathode nickel. | 74,2                 | 0 | 0  | $1,6 \cdot 10^6$ |

On voit que le courant passe beaucoup mieux dans le sens platine nickel que dans le sens nickel platine. On observe une sorte d'effet rectifiant pour le courant limite. Il se traduit par une variation de la résistance de la masse liquide beaucoup plus que que par des phénomènes localisés aux électrodes. Cet effet rectifiant ne se fait sentir qu'à la longue. Il ne se produit pas pour le courant instantané. Il n'amènerait aucun redressement en courant alternatif. En effet aussi-

tôt après inversion les intensités changent de signe l'une et l'autre, mais conservent la même valeur absolue. La dissymétrie n'apparaît qu'au bout de quelques minutes.

Ces expériences nous permettent de préciser le rôle joué par les anodes et les cathodes de nickel ou de platine. Lorsque les deux électrodes sont en nickel, l'intensité limite est plus faible que lorsqu'elles sont en platine. D'autre part le couple anode-platine/cathode-nickel laisse beaucoup mieux passer le courant que le couple anode-nickel/cathode-platine. Il ne semble pas que ceci doive être dû à la cathode de nickel puisque associée à une anode de même métal elle ne laisse passer qu'un courant assez faible. Le rôle essentiel doit être joué par l'anode de platine.

En d'autres termes, une anode de platine laisse passer un courant plus intense qu'une anode de nickel.

On trouvera sans doute une explication de ces faits dans l'examen des résultats obtenus en régime variable. En étudiant la restitution des charges électriques par diverses électrodes, nous avons constaté au chapitre III que cette restitution était beaucoup plus complète avec une anode de platine qu'avec une anode de nickel ou de zinc. J'en déduisais que les charges spatiales accumulées au voisinage de ces dernières électrodes avaient une densité beaucoup plus faible qu'auprès d'une anode de platine, et que, par suite, les phénomènes de diffusion devaient être beaucoup moins marqués. On peut alors supposer qu'entre électrodes de zinc ou de nickel les ions viennent simplement se décharger sur les électrodes. S'il n'y avait aucune charge spatiale au voisinage de ces électrodes le courant limite serait simplement dû à la création normale d'ions nouveaux au sein du liquide. En pratique, au moins entre électrodes de nickel, l'intensité limite est toujours supérieure, car on sait que des charges positives s'accumulent autour de la cathode. Par contre la densité de charge spatiale est faible autour de l'anode.

Entre électrodes de platine, au contraire, nous avons vu que le rétablissement du courant, en l'absence de champ, témoigne de la présence de ces charges aussi bien à l'anode qu'à la cathode. Il y a donc très certainement, même lorsque le champ est appliqué, diffusion de ces charges au sein du liquide. La concentration des ions reste toujours supérieure à ce qu'elle serait si cette diffusion ne se produisait pas. Nous verrons d'ailleurs que la présence de ces charges spatiales doit s'accompagner d'une augmentation du champ au voisinage de l'électrode, ce qui peut avoir pour effet de provoquer une création supplémentaire d'ions.

En résumé, l'intensité-limite est d'autant plus faible que les électrodes semblent restituer moins de charges électriques en l'absence du courant. Ainsi la restitution est-elle encore plus faible avec le zinc qu'avec le nickel. Or, on constate précisément que les paliers de

saturation sont plus accentués, et les intensités-limites correspondantes plus basses, avec le premier métal qu'avec le second.

Lorsque le champ appliqué est faible, l'intensité ne dépend plus sensiblement de la nature des électrodes. Sans doute les charges spatiales sont-elles beaucoup moins denses au voisinage de ces électrodes et les effets de diffusion moins marqués. La dissymétrie qu'on observe entre électrodes faites de métaux différents disparaît alors.

**Etude de l'acétone en régime permanent.** — Les résultats rappellent beaucoup ceux que l'on obtient avec le nitrobenzène. Mais il est difficile de faire des comparaisons entre deux essais successifs, même

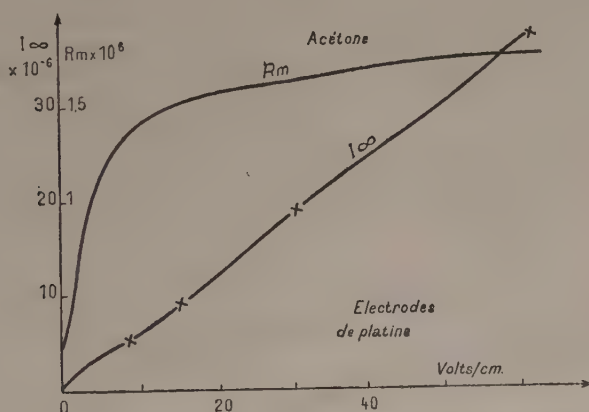


Fig. 14.

avec le même échantillon, car la conductibilité varie rapidement avec le temps ; comme si le liquide s'altérait spontanément.

La figure 14 résume les résultats obtenus entre électrodes de platine, distantes de 5 cm. On voit que comme pour le nitrobenzène, les écarts à la loi d'Ohm ne sont sensibles que pour les faibles champs appliqués. La résistance  $R_m$  de la masse liquide tend vers une valeur constante lorsque le champ croît.

La figure 15 est relative à une expérience faite entre électrodes de zinc distantes de 3,6 cm. La courbe de l'intensité présente un palier très net pour des champs compris entre 20 et 100 volts par centimètre. Si le champ dépasse cette dernière valeur l'intensité croît lentement mais la résistance de la masse liquide continue à augmenter.

Ces résultats ont été obtenus avec de l'acétone pure Prolabo. L'acétone ordinaire se comporte sensiblement comme un conducteur électrolytique. Sa résistance varie peu avec la tension. Elle a tendance

à diminuer légèrement lorsque cette tension s'élève. Plusieurs distillations permettent d'augmenter notablement cette résistance qui subit alors les mêmes variations qu'avec l'acétone pure. Mais le liquide ne se conserve pas. Au bout de quelques jours, qu'il soit ou non soumis au champ, sa résistance diminue et tend vers une limite à peu près indépendante du champ, voisine de celle qu'il possédait avant distillation.

On voit quelle corrélation étroite existe entre ces phénomènes et ceux qui ont été décrits dans l'étude du régime variable. Les propriétés du semi-conducteur n'apparaissent qu'après une ou plusieurs distillations. Elles ne se manifestent que pendant un temps assez court.

Il est assez remarquable que les divers échantillons d'acétone du

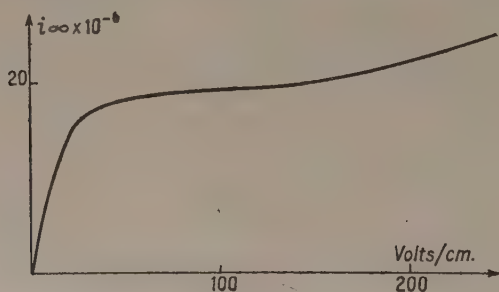


Fig. 15.

commerce possèdent une résistance à peu près identique de l'ordre de  $0,1 \cdot 10^6$  ohms par centimètre de colonne liquide, soit une résistivité d'environ  $1,5 \cdot 10^6$  ohms cm./cm<sup>2</sup>. L'élimination des impuretés par distillations successives ou par l'action du bisulfite a pour effet d'augmenter la résistance moyenne et surtout de faire apparaître les variations de cette résistance en fonction de la tension.

A vrai dire, au fur et à mesure qu'on s'éloigne du conducteur électrolytique la notion de résistance perd de son importance. Cette résistance, à peu près constante pour les acétones ordinaires imparfaitement purifiées, varie pour un même échantillon dans le rapport de un à trois environ avec l'acétone du bisulfite. Dans le cas du nitrobenzène ces variations peuvent être bien plus considérables, de un à cent et plus, surtout entre électrodes de nickel ou de zinc. Cela montre bien que le mécanisme du passage du courant est alors tout à fait différent.

## II. — ÉTUDE THÉORIQUE

Les hypothèses générales émises au début de cet exposé et lors de l'étude du régime variable, vont nous permettre d'interpréter les phénomènes observés en régime permanent.

Ces hypothèses peuvent se résumer ainsi : En l'absence de champ électrique tous les ions formés se recombinaient. Lorsqu'on établit le champ, tout se passe comme s'il apparaissait, sous l'influence de ce champ,  $m$  paires d'ions par seconde et par unité de volume, parce que les recombinaisons sont alors limitées. L'équilibre est atteint lorsque le nombre d'ions entraînés par le courant est exactement compensé par le nombre d'ions créés ou diffusés dans la masse du liquide. La diffusion des charges et la création d'ions nouveaux ont été mises en évidence lorsque nous avons étudié l'effet d'une interruption de courant plus ou moins prolongée. Rappelons que  $m$  n'augmente pas indéfiniment. Il est au plus égal à  $p$ , nombre total de paires d'ions formées lorsqu'il n'y a plus aucune recombinaison.

A partir de ces hypothèses, j'ai établi l'équation (IV) permettant d'étudier les variations de l'intensité  $I$  en fonction du temps :

$$\frac{dI}{dt} = - \left( v_1 \frac{\partial^2 Q_1}{\partial x \partial t} + v_2 \frac{\partial^2 Q_2}{\partial x \partial t} \right) + m(v_1 + v_2)qS$$

où  $q$  représente la charge élémentaire  $1,59 \cdot 10^{-19}$  coulomb, et  $v_1$  et  $v_2$  les vitesses des ions négatifs et positifs.

$dQ_1$  et  $dQ_2$  représentent les quantités d'électricité positive et négative traversant pendant le temps  $dt$  une section  $S$  de la cuve située à une distance  $x$  de l'anode.

$x$  doit être compté positivement à partir de l'anode pour les charges positives, et à partir de la cathode pour les charges négatives.

En régime permanent  $\frac{dI}{dt} = 0$ . L'équation (IV) se réduit à :

$$v_1 \frac{\partial^2 Q_1}{\partial x \partial t} + v_2 \frac{\partial^2 Q_2}{\partial x \partial t} = m(v_1 + v_2)qS.$$

Cette équation sera vérifiée en particulier si l'on a séparément :

$$v_1 \frac{\partial^2 Q_1}{\partial x \partial t} = mv_1 qS \quad \text{et} \quad v_2 \frac{\partial^2 Q_2}{\partial x \partial t} = mv_2 qS.$$

On tire de ces équations :

$$\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial Q_1}{\partial t} = m q S = \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial Q_2}{\partial t},$$

ce qui permet de calculer l'intensité limite du courant en déterminant la valeur de  $\frac{\partial Q_1}{\partial t}$  pour  $x = L$  puisque la cathode reçoit uniquement des charges positives, d'où :

$$I_{\infty} = mqSL + i_1 \quad (L \text{ longueur de la cuve})$$

$i_1$  est une constante indépendante de  $x$ , liée aux charges électriques qui peuvent être créées au voisinage des électrodes.  $i_1$  sera nulle s'il n'existe aucune charge spatiale susceptible de perturber la distribution des ions.

L'expression de  $I_{\infty}$  se réduit alors à  $I_{\infty} = mqSL$ .

**Variations de l'intensité limite en fonction du champ. Cas de faibles tensions appliquées.** — Nous pouvons donc appliquer la relation  $I_{\infty} = mqSL$  tant qu'il ne se produit pas de charges spatiales notables près des électrodes. On voit immédiatement que l'intensité limite ne dépend pas des mobilités des ions, ce qui est d'accord avec les résultats expérimentaux.

Comme  $q$  et  $S$  sont des constantes,  $I_{\infty}$  dépendra pratiquement de  $m$  et de  $L$ . Or  $m$  représente le nombre de paires d'ions qui échappent à la recombinaison sous l'action du champ  $E$ . Cette quantité doit donc être une fonction de ce champ. L'hypothèse la plus simple consiste à supposer  $m$  proportionnel à  $E$ . On aura par suite

$$m = m_1 E = m_1 \frac{V}{L}$$

en appelant  $V$  la tension appliquée.

L'expression de l'intensité limite sera alors

$$I_{\infty} = m_1 E q S L = m_1 V q S.$$

Sous cette forme on voit que  $I_{\infty}$  est indépendante de la longueur de la cuve, et est uniquement fonction de  $V$ .

C'est bien ce qu'on retrouve expérimentalement pour les faibles champs appliqués. Il est donc permis dans ce cas de négliger l'action des charges spatiales accumulées au voisinage des électrodes. Mais l'étude du régime variable nous a montré que leur densité était alors faible puisque la relation  $\text{Log}(I - I_{\infty}) = f(t)$  avait alors sensiblement la forme linéaire.

**Tensions électriques notables. Electrodes de zinc ou de nickel.** — Nous savons que  $m$  possède une valeur au plus égale à  $p$ , atteinte lorsque le champ établi s'oppose à toute recombinaison. Par suite  $I_{\infty}$  ne pourra pas dépasser la valeur  $I_{\infty} = I_{\lambda} = p q S L$  atteinte lorsque  $m = p$  ou  $m_1 E = p$ .

Nous justifions ainsi l'existence d'un palier de saturation. Ce palier

est d'autant plus élevé que la distance d'électrodes est plus grande. Il commence pour une valeur constante du champ telle que  $E' = \frac{p}{m_1}$  par conséquent pour une tension appliquée d'autant plus basse que les électrodes sont plus rapprochées.

Si les phénomènes étaient aussi simples que le prévoit cette théorie, la courbe représentative de  $I_\infty$  en fonction de  $V$  aurait l'allure représentée par la figure 16. 1° Elle comprendrait une branche rectiligne correspondant aux valeurs de  $V$  inférieures à  $V = E'L$ , branche représentant l'équation  $I_\infty = m_1 V q S$  commune à toutes les courbes relatives aux diverses valeurs de  $L$ . 2° De cette branche se détacheraient des droites horizontales caractérisant les divers paliers de saturation. Ces droites partiraient des points A, B définis par les tensions  $E'L$ ,  $E'L'$ .

Voyons maintenant si cette théorie s'accorde avec les résultats expérimentaux. Elle rend bien compte, comme nous l'avons vu, de l'identité des résultats obtenus à basse tension, quelle que soit la longueur de la cuve. Elle prévoit l'existence de paliers de saturation analogues à ceux que l'on observe avec des électrodes de zinc ou de nickel. Et les intensités correspondantes sont bien d'autant plus élevées que la cuve est plus longue.

Enfin il suffit de se reporter à la figure 13 relative aux expériences faites entre électrodes de nickel pour voir que le champ pour lequel commenceront les divers paliers de saturation est bien constant et voisin d'une cinquantaine de volts par centimètre.

Qualitativement donc, la théorie précédente rend bien compte des phénomènes. Si l'on veut aller plus loin et chercher un accord quantitatif complet les divergences apparaissent. Tout d'abord pour les champs faibles  $I_\infty$  croît moins vite que  $V$ , alors que la théorie prévoit que  $I_\infty$  est proportionnelle à  $V$ .

D'autre part la formule  $I_\lambda = p q S L$  prévoit que les ordonnées des paliers doivent être proportionnelles à  $L$ . L'expérience montre que  $I_\lambda$  croît moins vite que  $L$ . Dans le cas du nickel, les intensités correspondant aux paliers sont entre elles comme 4, 6 et 10, alors que les longueurs sont 0,9, 2 et 5 cm. On observe des irrégularités du même ordre avec le zinc.

Mais il ne faut pas perdre de vue deux points importants. Tout d'abord il est très possible que dans le même liquide coexistent des assemblages de molécules plus ou moins agglomérées et qui peuvent d'ailleurs varier en cours d'expérience. Chacun de ces groupes divers

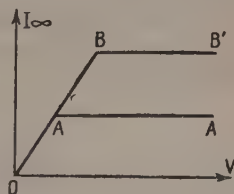


Fig. 16.

peut être caractérisé par des constantes  $m$ ,  $m_1$ ,  $p$  différentes, ce qui expliquerait les déformations des courbes expérimentales.

En second lieu, quelle que soit l'électrode utilisée, on ne peut affirmer qu'aucune accumulation de charges ne s'y produit. Ces accumulations sont faibles en présence de zinc, ou d'anodes de nickel, mais elles existent cependant. Elles sont même très notables pour les cathodes de nickel. Il suffit de se rapporter aux expériences faites sur la restitution des charges en l'absence de courant. Par conséquent, on ne se trouve jamais dans les conditions théoriques.

**Cas général. Electrodes quelconques.** — Dans le cas général : électrodes de platine, d'aluminium, de cuivre ou même de nickel avec certaines cuvés, et pour des champs convenables, aucun palier de saturation n'apparaît. L'intensité croît plus ou moins rapidement en fonction de la tension. D'autres fois, la longueur du palier est limitée. L'intensité se remet à croître au delà d'une certaine valeur du champ.

La théorie qui vient d'être faite n'est plus applicable. On peut cependant utiliser encore l'équation (IV) à condition de prendre la solution générale :

$$I_{\infty} = m q S L + i_1.$$

Le terme  $i_1$  représente, comme nous l'avons vu, l'intensité supplémentaire due aux perturbations apportées par les électrodes.

Comment se traduiront ces perturbations ? L'étude de l'inversion du courant ou de son rétablissement en l'absence de champ, nous ont permis de mettre en évidence l'existence de charges spatiales au voisinage des électrodes. Il doit en résulter une modification du champ dans la même zone. Soit en effet  $\rho$  la densité de charge spatiale dans la région considérée. L'application de l'équation de Poisson nous permet d'écrire :

$$\frac{dE}{dx} = 4\pi \frac{\rho}{K}$$

en appelant  $K$  le pouvoir inducteur spécifique du semi-conducteur. Imaginons que  $\rho$  soit une constante dans une zone déterminée d'épaisseur  $d$  <sup>(1)</sup> ce qui est assez peu probable, mais nous permettra de nous faire une idée des phénomènes. Nous pourrions écrire en appelant  $E_0$  le champ sur l'électrode et  $E_d$  le champ à une distance  $d$  de celle-ci, c'est-à-dire le champ uniforme appliqué au liquide :

$$E_0 = E_d + \frac{4\pi}{K} \rho d.$$

(1) Voir DÉCHÈNE. *Thèse Paris*, 19, 52.

Pour le nitrobenzène  $K=34$  (valeur donnée par la Table des constantes de la Société de Physique). Nous en sommes réduits à des hypothèses en ce qui concerne les valeurs de  $\rho$  et de  $d$ . Il est possible cependant de donner une valeur approximative de  $\rho$ . En effet, au voisinage de la cathode  $\rho = n_1 q$ ,  $n_1$  représentant l'excès de concentration des charges positives sur les charges négatives ou inversement, et  $q$  charge élémentaire égale à  $4,78 \cdot 10^{-10}$  u. e. s. Supposons que l'intensité-limite soit de 6 microampères ou  $1,8 \cdot 10^4$  u. e. s. pour une distance d'électrodes de 2 cm. et une tension appliquée de 80 volts. A travers une section  $S$  de liquide suffisamment éloignée des électrodes, nous pouvons écrire puisque les vitesses des ions positifs et négatifs sont pratiquement identiques :

$$I_{\infty} = N_{\infty} v q S \text{ avec } v = v_1 + v_2$$

et  $N_{\infty}$  nombre d'ions positifs ou négatifs par unité de volume. Dans l'exemple qui précède  $v$  est de l'ordre de 40 microns par seconde et  $S$  de  $15 \text{ cm}^2$  d'où :

$$N_{\infty} = \frac{I_{\infty}}{v q S} = \frac{1,8 \cdot 10^4}{40 \cdot 10^{-4} \times 4,78 \cdot 10^{-10} \times 15} = 0,62 \cdot 10^{15}.$$

Supposons que dans la zone d'épaisseur  $d$  voisine de la cathode tous les ions négatifs aient disparu et qu'il ne reste que des ions positifs,  $n_1$  sera donc de l'ordre de  $10^{14}$  ou  $10^{15}$  et  $\rho$  sera voisin de  $10^5$ .

Si la valeur de  $d$  est seulement de 10 microns, nous aurons :

$$E_0 = E_d + \frac{4\pi}{34} \cdot 10^5 \cdot 10^{-3} = E_d + 36,9 \text{ u. e. s.}$$

$E_d$  étant de 40 volts/cm., le champ sur la cathode  $E_0$  pourra atteindre :  $40 + 300 \times 36,9 = 11.110$  volts/cm.

Ce champ dépassera donc de beaucoup celui qui est appliqué à l'intérieur de la masse liquide. Il est possible d'ailleurs que la densité de charge spatiale soit plus élevée que celle que je viens d'indiquer, par suite de l'accumulation des charges lors de la période de régime variable.

Remarquons dès maintenant, que cette variation rapide du champ n'entraîne pas nécessairement l'existence de discontinuités de potentiel notables.

Sur l'électrode :

$$E_0 = E_d + 36,9 \text{ u. e. s.}$$

et à la distance :

$$d = 10^{-3} \text{ cm.} \quad E_d = \frac{40}{300} \text{ u. e. s./cm.}$$

Considérons un point situé à la distance  $d-x$  de l'électrode. Le champ en ce point peut s'écrire :

$$E_x = E_d + \frac{(E_0 - E_d)x}{d}$$

D'où pour l'expression de la différence de potentiel  $V_x - V_d$  :

$$V_x - V_d = \frac{(E_0 - E_d)x^2}{2d} + E_dx$$

Si  $x = d$  nous obtenons la différence de potentiel  $V_0 - V_d$  :

$$V_0 - V_d = E_dd + (E_0 - E_d) \frac{d}{2}$$

La discontinuité de potentiel sera donnée par :

$$V = V_0 - V_d - E_d \times d$$

En effet, s'il n'y avait pas de charges accumulées on aurait seulement sur la distance  $d$  une chute de potentiel  $dE_d$ , puisque le champ serait alors constant.

Donc :

$$V = (E_0 - E_d) \frac{d}{2}$$

Dans l'exemple cité :

$$V = \frac{36,9 \times 10^{-3}}{2} \text{ u. e. s.}$$

ou :

$$V = 5,53 \text{ volts.}$$

Ce qui est de l'ordre de grandeur des discontinuités de potentiel que l'on peut observer en pareil cas.

Quelle que soit l'imprécision des calculs précédents on peut en déduire que le champ sur l'électrode est susceptible de dépasser  $10^4$  volts/cm. lorsque les charges spatiales seront suffisamment denses — cas qui se présentera plus particulièrement en présence d'électrodes de platine ou d'aluminium comme nous l'ont montré les expériences faites aussi bien en régime variable qu'en régime permanent.

Un champ aussi intense va provoquer dans le semi-conducteur des perturbations qui ne se manifestent pas dans la masse du liquide. Nous avons supposé au début de ce mémoire qu'il existait dans le semi-conducteur des assemblages de molécules ionisées positivement ou négativement. Mais certains doivent être primitivement neutres. Sous l'action du champ appliqué ces assemblages vont se polariser. A l'intérieur du liquide le champ est trop faible pour provoquer autre chose qu'une orientation de ces groupements de molécules. Mais au voisinage de certaines électrodes, ce champ devient suffisant

pour scinder chacun d'eux en deux ions, l'un chargé positivement, l'autre négativement. Ce sont ces nouveaux ions qui vont contribuer à la création du courant supplémentaire  $i_1$ .

Il est difficile de prévoir la loi de variation de  $i_1$ , en fonction de la tension appliquée;  $i_1$  est fonction du champ  $E_0$  au voisinage immédiat de l'électrode. Mais celui-ci ne pourrait être évalué que si l'on connaissait exactement la répartition des charges spatiales dans le liquide. Cette dernière dépend évidemment de la nature de l'électrode et c'est pourquoi l'on observe de telles différences lorsque l'on passe d'un métal à l'autre.

L'hypothèse d'une ionisation supplémentaire sous l'influence du champ semble d'ailleurs vérifiée par une série d'expériences effectuées postérieurement à ce travail <sup>(1)</sup>. Elle est beaucoup plus vraisemblable que celle d'une ionisation provoquée par le choc des ions contre des molécules neutres. Il faudrait en effet dans ce cas que le champ au voisinage de l'électrode atteigne une valeur de  $10^8$  à  $10^9$  volts par centimètre, ce qui entraînerait, comme l'a montré Déchène une attraction des électrodes par le semi-conducteur supérieure à une tonne par centimètre carré. Il est certain que les champs nécessaires pour scinder les conglomerats de molécules neutres peuvent être beaucoup moins intenses puisqu'ils ont simplement à vaincre les forces qui tendent à maintenir groupées ces molécules.

**Etude des discontinuités de potentiel au voisinage des électrodes.** — Nous allons revenir maintenant sur les discontinuités de potentiel et chercher à déceler leur origine. Il importe de distinguer :

a) La force contre électromotrice de polarisation que l'on peut mettre en évidence lorsqu'on réunit les deux bornes de la cuve par un circuit comprenant un galvanomètre.

La mesure de l'intensité du courant de dépolarisation permet de déterminer cette force contre électromotrice qui dépasse rarement 2 volts, et qui doit être attribuée, comme le faisait remarquer Sambussy, à la présence d'humidité résiduelle dans le liquide.

Nous avons vu que des discontinuités de potentiel notables n'étaient pas nécessairement dues à l'apparition de charges spatiales aux électrodes (p. 46). C'est à cette cause que Bodin (9) et Déchène (10) attribuaient les chutes de tension qu'ils observaient au voisinage des

*b) les discontinuités  
de potentiel  
provenant  
d'ions*

(1) Cf. Communication à la Section Méditerranée de la Société de Physique, Montpellier, 12 mars 1948. Une cuve remplie d'acétone soumise à un champ d'une dizaine de volts par centimètre est traversée par un courant dont l'intensité s'accroît de 40 0/0 de sa valeur initiale après avoir appliqué pendant un temps très court — une fraction de seconde — un champ d'une centaine de volts par centimètre. L'étude de ce phénomène montre qu'il y a alors production supplémentaire d'ions positifs et négatifs.

électrodes dans les semi-conducteurs solides. Pour les liquides au contraire, Sambussy (2) admet que très souvent il se produit une oxydation du métal due aux traces d'humidité résiduelle, qui permet d'expliquer l'existence de chutes anodiques.

C'est effectivement à l'anode de métaux facilement oxydables que j'ai le plus souvent observé des discontinuités de potentiel (fig. 17). Ces anodes présentent d'ailleurs souvent des traces visibles d'altération. De plus les discontinuités correspondantes ne se créent que progressivement avec le passage du courant, alors qu'une oxydation préalable les fait apparaître immédiatement. Elles disparaissent lorsqu'après avoir nettoyé les électrodes on les replonge dans le liquide, et subsistent lorsque, sans les sortir de la cuve, on rétablit le courant

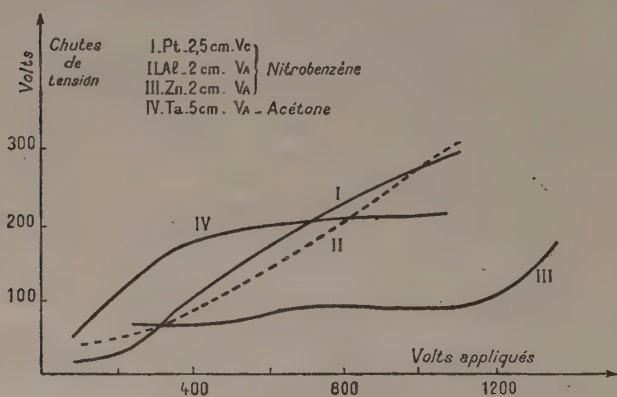


Fig. 17.

après une interruption de plusieurs jours. Enfin lorsqu'on inverse le courant, une discontinuité apparaît immédiatement à l'électrode devenue cathode.

Entre électrodes d'aluminium distantes de 2 cm., sous 240 volts j'ai obtenu les résultats suivants :

Avant inversion : Discontinuité anodique :  $V_a = 82$  volts.

Discontinuité cathodique :  $V_c = 0$ .

Aussitôt après inversion :  $V'_c = 38$  volts  $V'_a = 0$ .

Au bout de 152 heures,  $V'_c$  était réduite à 18 volts, ce qui peut s'expliquer par une réduction partielle de l'oxyde.

En admettant l'hypothèse d'une couche intermédiaire entre le métal et le semi-conducteur, on devrait, si cette couche ne subissait aucune modification, et si elle possédait une résistance bien définie, grande devant celle du liquide, vérifier que la discontinuité de poten-

tiel correspondante est fonction linéaire de l'intensité. C'est ce que l'on observe avec l'aluminium où  $V_a$  atteint 300 volts pour  $i=80$  microampères. Mais cette loi n'est généralement pas vérifiée avec d'autres métaux : avec le nickel par exemple, la discontinuité anodique présente un maximum de 40 volts pour  $i=15$  microampères, entre électrodes distantes de 5 cm. Ces anomalies peuvent s'expliquer par le fait que les résistivités de l'oxyde et du liquide doivent être alors du même ordre de grandeur. Il faut également tenir compte du fait que la couche d'oxyde est susceptible de se modifier et qu'il existe une discontinuité de potentiel au contact métal-oxyde.

Des chutes de tension se manifestent aussi à la cathode avec certains métaux, en particulier le plomb et le platine (fig. 17). Avec celui-ci les discontinuités cathodiques sont d'autant plus marquées que les électrodes sont plus rapprochées. Elles peuvent atteindre 250 volts pour 1 000 volts appliqués avec une distance de 2,5 cm. Les discontinuités de potentiel entre le nitrobenzène et les cathodes de platine présentent les mêmes caractères que les chutes de tension observées aux anodes d'aluminium. Elles varient avec l'intensité d'une façon sensiblement linéaire. On peut donc penser qu'elles sont également provoquées par l'établissement d'une couche intermédiaire entre le métal et le semi-conducteur ; sans doute s'agit-il d'hydrogène adsorbé par l'électrode, et provenant de l'électrolyse de l'humidité résiduelle. Cette hypothèse semble confirmée par le fait que ces chutes disparaissent lorsque le liquide a été préalablement soumis à un champ intense avant introduction de l'électrode, opération qui permet d'éliminer toute trace d'humidité.

Par contre, certaines discontinuités de potentiel paraissent difficilement imputables à l'existence d'une couche intermédiaire. Elles se présentent sous une tension supérieure à 600 volts aux anodes de platine, surtout lorsque celles-ci sont associées à des cathodes de nickel et ne dépassent pas une cinquantaine de volts. Les chutes de tension que l'on observe aux cathodes de zinc, d'aluminium et de nickel sous tension suffisante, rentrent également dans cette catégorie. On peut les expliquer par la présence de charges spatiales dans le liquide au voisinage des électrodes, et leur appliquer le calcul fait par Déchène pour les semi-conducteurs solides.

## CONCLUSION

Les expériences qui viennent d'être décrites permettent de mettre en relief certaines propriétés des semi-conducteurs liquides.

1° L'étude du régime variable rend possible le calcul de la somme des mobilités des ions positifs et négatifs. D'autre part l'examen des

phénomènes d'inversion de courant montre que ces deux mobilités sont sensiblement égales et de l'ordre du micron-seconde par volt-centimètre pour le nitrobenzène et l'acétone. Il en résulte que les ions doivent être constitués par des assemblages de plusieurs dizaines de molécules.

2° L'étude des variations de l'intensité-limite en fonction de la tension appliquée montre que, suivant les électrodes, ces liquides peuvent se comporter de façon très différente. Entre électrodes de zinc ou de nickel leur conductibilité rappelle beaucoup celle des gaz. Entre électrodes de platine ils se rapprochent davantage des électrolytes. Ces différences ne peuvent être expliquées par l'existence de chutes de tension anodiques ou cathodiques. Il faut faire appel à une véritable création d'ions au voisinage de ces électrodes, sous l'influence du champ intense dû à la présence de charges spatiales.

D'une façon générale, il est impossible d'attribuer à ces semi-conducteurs une résistance déterminée. Leurs caractéristiques tiennent sans doute au fait que la concentration des ions, bien que faible, reste toujours supérieure à celle que l'on observe dans le cas des gaz, tandis que leur mobilité est inférieure même à celle des électrolytes.

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) LAFOND. — *Thèse Montpellier*, 1930.
  - (2) SAMBUSSY. — *C. R.*, 1931, 192, 490; 1931, 193, 855; 1932, 194, 1724.
  - (3) KOLLER. — *Sitzungsber d. K. Akad. d. Wis. zu Wien*, 1889, 98, 201.
  - (4) WARBURG. — *Wied Ann.*, 1895, 54, 396.
  - (5) SCHWEIDLER. — *Wied Ann.*, 1901, 55, 307.
  - (6) JAFFE. — *Wied Ann.*, 1909, 28, 326.
  - (7) CARVALLO. — *Annales de Physique*, février, mars, août, septembre 1914.
  - (8) G. REBOUL. — *C. R.*, 1920, 171, 1552; 1921, 172, 210; 1921, 173, 1162; 1922, 174, 1451; *J. Physique*, 1922, 3, 20 et 341; 1926, 7, 275; 1931, 2, 86.
  - (9) BODIN. — *Annales de Physique*, 1927, 7, 35.
  - (10) DÉCHÈNE. — *Thèse Paris*, 1934; *J. Physique*, 1938, 9, 109; 1939, 10, 124; 195.
  - (11) J. J. THOMSON et NEWALL. — *Proc. of the Roy. Soc.*, 1887, 42, 410.
  - (12) NECCARI. — *Nuovo Cimento*, 1900, 11, 50.
  - (13) GARRIGUE. — *C. R.*, 1930, 190, 1406.
  - (14) GEMANT. — *Phys. Rev.*, 1940, 53, 904.
  - (15) G. REBOUL et J. L. ECK. — *C. R.*, juin 1945, 868.
  - (16) J. A. REBOUL. — *Semi-conducteurs et électrophysiologie*, Montpellier, Imprimerie de la Charité, 1941.
  - (17) J. L. ECK. — *C. R.*, 1948, 226, 472.
  - (18) J. L. ECK. — *Cahiers de Physique*, août 1943, 7 à 20.
  - (19) J. L. ECK. — *C. R.*, 1947, 225, 1294.
-

# DEUXIÈME THÈSE

---

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

VU ET APPROUVÉ :

Montpellier, le 6 juin 1944.

*Le Doyen de la Faculté des Sciences,*

P. MATHIAS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Montpellier, le 6 juin 1944.

*Le Recteur de l'Académie,*

BOUSSAGOL.



